

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА

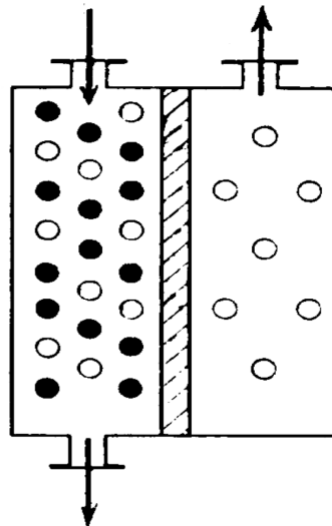
**В. О. ТКАЧОВ,
І. М. ЧУБ**

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни

«МАСОПЕРЕДАЧА»

(для студентів 3-4 курсів денної і заочної форм навчання напрямів 0926 – “Водні ресурси”, 6.060103 – “Гідротехніка (Водні ресурси)” спеціальності 6.092600 – “Водопостачання та водовідведення”)



Харків ХНАМГ 2010

Ткачов В.О. Конспект лекцій з дисципліни «Масопередача» (для студентів 3-4 курсів денної і заочної форм навчання напрямів 0926 – “Водні ресурси”, 6.060103 – “Гідротехніка (Водні ресурси)” спеціальності 6.092600 – “Водопостачання та водовідведення”) / В. О. Ткачов, І. М Чуб; Харк. нац. акад. міськ. госп-ва; – Х. : ХНАМГ, 2010. – 83 с.

Автори: В. О. Ткачов, І.М. Чуб.

*Рекомендовано кафедрою водопостачання, водовідведення та очищення вод,
протокол засідання № 1 від 2.09.2009 р*

© В. О. Ткачов, І. М Чуб, ХНАМГ, 2010

ЗМІСТ

Вступ.....	4
1. Сутність, закономірності й основні поняття масообмінних процесів водопідготовки	5
2. Рівновага між фазами. Побудова ліній рівноваги.....	20
3. Матеріальний баланс. Робочі лінії	29
4. Характеристика масообмінних процесів водопідготовки.....	37
5. Масообмінні апарати.....	43
6. Розрахунок адсорберів.....	47
7. Адсорбція в апаратах з перемішуванням.....	53
8. Процеси іонообміну.....	59
9. Масообмін через мембрани.....	63
Список літератури.....	82

ВСТУП

Застосування різних методів водообробки в галузі водопостачання і водовідведення ґрунтується на фундаментальних законах фізики, хімії, термодинаміки, фізичної хімії та інших наук. Дисципліна «Масопередача» - є теоретичною базою, що дозволяє аналізувати і розраховувати процеси водопідготовки, підбирати апаратуру необхідну для проведення цих процесів.

Дисципліна «Масопередача» вимагає знання в певних обсягах вищої математики, фізики, теоретичної та прикладної механіки, термодинаміки, фізичної хімії й інших дисциплін. Цей предмет служить базою для низки інших наук, що використовують його методи і результати при розв'язанні своїх наукових та інженерних задач, вступом та основою для вивчення курсів спеціальної технології і спеціального устаткування. Такі відомі методи як абсорбція, адсорбція, екстракція, іонний обмін та мембранні методи неможливо застосовувати без знання загального принципу розрахунку процесів, їх апаратного оформлення.

Метою вивчення дисципліни є формування у майбутніх фахівців знань, необхідних для аналізу та вибору масообмінних процесів і апаратів підготовки води та їх розрахунку залежно від конкретних умов.

Предметом вивчення дисципліни є розгляд основних законів масопереносу між фазами у статичних та динамічних умовах і застосування їх для проектування та влаштування технологічних схем і апаратів для підготовки води.

1. СУТНІСТЬ, ЗАКОНОМІРНОСТІ Й ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ МАСООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ ВОДОПІДГОТОВКИ

Масообмін є основою різноманітних процесів розподілу і очищення речовин, які поєднуються у клас масообмінних процесів, рис. 1.1. Крім того, багато теплових процесів, такі, як прожарювання, конденсація, випарювання, випар, а також гідромеханічні - флотація, промивання газів, перемішування - супроводжуються масообміном. При проведенні хімічних процесів саме масообмін визначає швидкість підведення речовин у зону реакції й видалення продуктів реакції.

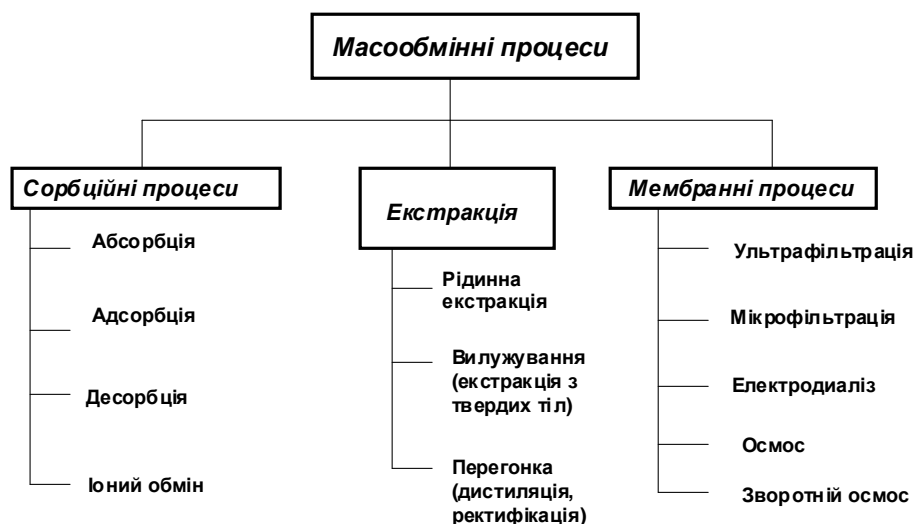


Рис. 1.1– Схема масообмінних процесів

Таким чином, у всіх перерахованих вище процесах загальним є перехід речовини (або речовин) з однієї фази в іншу. *Процес переходу речовини (або декількох речовин) з однієї фази в іншу в напрямку досягнення рівноваги називають масопередачей.* На відміну від теплопередачі, яка відбувається звичайно через стінку, масопередача здійснюється, як правило, при безпосередньому контакту фаз (за винятком мембранних процесів). При цьому границя зіткнення, тобто поверхня контакту фаз, може бути рухливою (система газ-рідина, пара-рідина, рідина-рідина) або нерухливою (газ-тверде тіло, пара-тверде тіло, рідина-тверде тіло).

Що ж таке масообмін? Перехід компонента, що розподіляється, з однієї фази в іншу часто супроводжується переносом інших компонентів у протилежному

напрямку. Отже, у загальному випадку в процесі масопередачі відбувається перерозподіл компонентів між фазами (масообмін). Звичайно в такому процесі виділяють три стадії: 1) перенос компонента, що розподіляється, з об'єму фази, що віддає, до границі розподілу; 2) перехід цього компонента через границю розподілу фаз; 3) перенос компонента, що розподілюється, від границі розподілу в об'єм приймаючої фази.

Масообмін включає масовіддачу (перенос речовини від границі розподілу в глиб фази) і масопередачу (перенос речовини з однієї фази в іншу через поверхню розподілу фаз).

Перехід речовини з однієї фази в іншу через границю розподілу називають масопередачею, а перенос речовини усередині фази - з фази до границі розподілу фаз або навпаки – від границі розподілу у фазу називають масовіддачею (за аналогією із процесом переносу теплоти усередині фази-тепловіддачею).

Процеси масопередачі звичайно оборотні. Причому напрямок переходу речовини визначається концентраціями речовини у фазах і умовами рівноваги.

У загальному виді зв'язок між концентраціями компонента, що розподіляється, у фазах при рівновазі виражається залежністю $y^* = f_I(x)$, або $x^* = f_{II}(y)$ де y^* і x^* – рівноважні концентрації.

Відношення концентрацій у фазах при рівновазі називається коефіцієнтом рівноважного розподілу

$$m = \frac{y^*}{x}, \quad (1.1)$$

а залежність $y^* = mx$ – **законом рівноважного розподілу**.

Процес переходу речовини з однієї фази в іншу в ізольованій замкненій системі, що полягає із двох або більшого числа фаз, виникає мимовільно й протікає доти, поки між фазами за даних умов температури і тиску не встановиться рухлива фазова рівновага.

У більшості випадків у **масообміні** беруть участь дві або більш фаз, у яких при рівновазі, як відомо, дотримується рівність температур і тисків, а також рівність

хімічних потенціалів кожного компонента в співіснуючих фазах, однак, концентрації цільового компонента при рівновазі **різняються**.

Рушальною силою переносу якого або компонента з однієї фази в іншу є, як відомо, **різниця хімічних потенціалів** цього компонента у взаємодіючих фазах. Перехід компонента відбувається в напрямку **убування його хімічного потенціалу**.

Оскільки хімічні потенціали компонентів сумішей є складними функціями состава, при аналізі процесів масопередачі звичайно розглядають зміну не хімічних потенціалів, а концентрацій компонентів. На практиці рушальну силу масообміну зручніше виражати саме через градієнт концентрацій.

Як відзначалося вище, масообмінні процеси протікають лише при порушенні фазової рівноваги. Тільки при цій умові речовина, що розподіляється, переходить із однієї фази в іншу. При цьому розрізняють два види переносу речовини **молекулярний і конвективний**.

1.1 Основні закони масопередачі

Переміщення компонента, що розподіляється, у масообмінних процесах може відбуватися як у нерухливих середовищах, так і в потоках, що рухаються. У першому випадку перенос здійснюється **молекулярною дифузією**, у другому – **конвективною дифузією**. Перенос речовини з ядра фази до границі розподілу фаз звичайно відбувається одночасно молекулярною і конвективною дифузією – масовіддачею (за аналогією з тепловіддачею). У випадку переміщення речовини через тверду фазу процес носить специфічний характер і називається **масопровідністю**.

Таким чином, в основі масопередачі **лежать закони молекулярної і конвективної дифузії, масовіддачі та масопровідності**. У нерухливому середовищі речовина, що розподіляється, переходить з внутрішніх шарів даної (першої) фази до поверхні розподілу фаз і, пройшовши її, розподіляється по всьому обсязі іншої фази, що перебуває в контакті з першою. Такий перехід маси речовини

з однієї фази в іншу називають **молекулярною дифузією**. Вона є наслідком теплового руху молекул (іонів, атомів), якому чинять опір сили внутрішнього тертя.

Дифузія (від лат. diffusio - поширення, розтікання, розсіювання), перенос часток різної природи, обумовлений хаотичним тепловим рухом молекул (атомів) в одно - або багатокомпонентних газових або конденсованих середовищах. Такий перенос здійснюється при наявності градієнта концентрації часток або при його відсутності; в останньому випадку процес називається **самодифузією** - випадкове переміщення часток середовища, хімічний склад якого при цьому не змінюється.

Крім того виділяють **термодифузію**, яка виникає в результаті нерівномірного нагрівання середовища. Під впливом градієнта температури відбувається перенос компонентів, і в обсязі суміші з'являються градієнти концентрації компонентів, що ініціює звичайну дифузію.

При зовнішньому впливі на систему градієнта тиску або гравітаційного поля виникає **бародифузія**. Приклади: зворотний осмос, мікро- і ультрафільтрація.

Дія на систему зовнішнього електричного поля викликає спрямований перенос заряджених часток - **електродифузію**. Приклади: електромембранні процеси, наприклад, електродиаліз - розподіл під дією електричного струму іонізованих з'єднань внаслідок вибіркового переносу іонів через іонообмінні мембрани. Перенос речовини молекулярною дифузією обумовлений безладним рухом молекул і не пов'язаний з рухом самого потоку. У цьому випадку переміщення молекул компонента, що розподіляється, походить із області його більш високої концентрації в область більш низької концентрації. Закони такого переносу за аналогією із законом теплопровідності Фур'є сформулював Фік. **Молекулярна дифузія описується першим законом Фіка:**

$$dM = -D \frac{\partial c}{\partial n} df d\tau - \text{перший закон Фіка,} \quad (1.2)$$

де dM – кількість продифундованої речовини; $\frac{\partial c}{\partial n}$ – градієнт концентрації в напрямку дифузії; df – елементарна площа, через яку відбувається дифузія; $d\tau$

– тривалість дифузії; D – коефіцієнт пропорційності, або коефіцієнт молекулярної дифузії.

Таким чином, згідно з **першим законом Фіка**, кількість речовини, яка переноситься молекулярною дифузією, пропорційна градієнту концентрацій, площі, перпендикулярної напрямку дифузійного потоку, і часу. Знак мінус у правій частині рівняння (1.2) вказує на те, що при молекулярній дифузії в напрямку переміщення речовини концентрація убиває. Відповідно до рівняння (1.2)

$$D = \left[\frac{M \cdot n}{c \cdot f \cdot \tau} \right] = \left[\frac{\text{кг} \cdot \text{м} \cdot \text{м}^3}{\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}} \right] = \left[\frac{\text{м}^2}{\text{с}} \right],$$

тобто коефіцієнт дифузії показує, яка кількість речовини дифундує в одиницю часу через одиницю поверхні при градієнті концентрацій, рівному одиниці. Він є фізичною константою, що характеризує здатність данної речовини проникати внаслідок дифузії в нерухливе середовище, і не залежить від гідродинамічних умов, у яких протікає процес. Величина коефіцієнта молекулярної дифузії залежить від властивостей речовини, що розподіляється, властивостей середовища, через яке воно дифундує, температури й тиску. Так, коефіцієнт дифузії для газів на кілька порядків вище, чим для рідин. З ростом температури він збільшується, а з підвищенням тиску – зменшується. У кожному конкретному випадку значення D визначають за досвідченим даними або по теоретичних і напівемпіричних рівняннях з урахуванням температури й тиску. Чисельні значення коефіцієнтів молекулярної дифузії можна одержати з довідкової літератури.

Коефіцієнт молекулярної дифузії залежить від температури, тиску, концентрації й в'язкості рідини. Те що рухає силою процесу молекулярної дифузії є градієнт хімічного потенціалу речовини. Але для випадку переносу одного компонента, як уже було сказано, в якості рушійної сили можна використовувати градієнт концентрацій, що набагато спрощує розрахунки.

Локальна зміна концентрації компонента, що розподіляється, у нерухомому елементі обсягу фази можна визначити з диференційного рівняння молекулярної дифузії – **другого закону Фіка**. Зміну кількості речовини, що дифундує в обсязі

або зміну концентрації цієї речовини в обсязі визначають за диференціальним рівнянням молекулярної дифузії.

Диференціальне рівняння молекулярної дифузії або **другий закон Фика**,

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = D \nabla^2 c. \quad (1.3)$$

Конвективний перенос (конвективна дифузія) характеризується переміщенням (переносом) речовини частками потоку, що рухаються, в умовах турбулентного руху фаз. Конвективний перенос речовини під дією турбулентних пульсацій іноді називають **турбулентною дифузією**.

При наявності конвективної дифузії концентрація речовини, що розподіляється, в елементарному обсязі фази зміниться не тільки внаслідок молекулярної дифузії, але й у результаті механічного переносу його із зони з більшою концентрацією в зону з меншою концентрацією. У цьому випадку концентрація речовини, що розподіляється, буде функцією не тільки *координат* x , y , z і часу τ (як у випадку молекулярної дифузії), але й складових швидкості переміщення *елементів* w_x , w_y , w_z .

Таким чином, за аналогією з конвективним теплообміном, диференціальне рівняння конвективної дифузії може бути записане в кінцевому виді в такий спосіб:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial x} w_x + \frac{\partial c}{\partial y} w_y + \frac{\partial c}{\partial z} w_z = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = D \nabla^2 c. \quad (1.4)$$

Закон масовіддачі

Основний закон масовіддачі був уперше сформульований Шукаревым і є в певній мірі аналогом закону охолодження твердого тіла Ньютона.

Згідно із **законом Шукарева**, **кількість речовини, перенесеної від поверхні розподілу фаз у фазу, що приймає, пропорційна різниці концентрацій у поверхні розподілу фаз і в ядрі потоку фази, що приймає, поверхні розподілу фаз і часу:**

$$dM = \beta(c_z - c_y)df d\tau, \quad (1.5)$$

де β – коефіцієнт масовіддачі, що характеризує перенос речовини конвективною і молекулярною дифузією одночасно; c_z – концентрація речовини у фазі, яка приймає, у поверхні розподілу фаз; c_y – концентрація речовини в ядрі потоку фази, що приймає.

При цьому концентрація речовини на границі розподілу фаз c_r розглядається як рівноважна концентрація. З рівняння

$$[\beta] = \left[\frac{M}{f \cdot \tau \cdot (c_z - c_y)} \right] = \left[\frac{\kappa \mathcal{Z} \cdot M^3}{M^2 \cdot c \cdot \kappa \mathcal{Z}} \right] = \left[\frac{M}{c} \right]. \quad (1.6)$$

Коефіцієнт масовіддачі β показує, яка кількість речовини передається від поверхні розділу фаз у фазу, яка приймає, через 1 м^2 поверхні фазового контакту протягом 1 с при різниці концентрацій, рівній одиниці.

Для процесу, що встановився, коефіцієнти масовіддачі і концентрації зберігають постійне значення в постійному обсязі, тоді з рівняння (1.6) можна виключити $d\tau$, тоді dM буде виражати кількість речовини, яка перешла від поверхні розподілу фаз у фазу, яка приймає, в одиницю часу, тобто

$$dM = \beta(c_z - c_y)df. \quad (1.7)$$

Якщо коефіцієнт масовіддачі зберігає постійне значення уздовж поверхні розділу фаз і процес, що встановився, то рівняння масовіддачі може бути записане у вигляді

$$dM = \beta(c_z - c_y)f. \quad (1.8)$$

Залежно від напрямку масопередачі (від границі розподілу в ядро потоку або від ядра потоку до границі) рівняння (1.8) перетворюють у рівняння

$$M = \beta_y f(y - y_z); \quad M = \beta_x f(x_z - x) \quad (1.9)$$

де y, x – середні концентрації речовини в ядрі потоку фази, що приймає й, відповідно, що віддає; y_r, x_r – концентрації речовини на границі відповідної фази; (β_y – коефіцієнт масовіддачі, що характеризує швидкість переносу від ядра потоку фази, що віддає, до границі розподілу; (β_x – швидкість переносу речовини від границі розподілу в ядро фази, що приймає.

Коефіцієнт масовіддачі – є кінетичною характеристикою, що залежить від фізичних властивостей фази (щільності, в'язкості та ін.) і гідродинамічних умов у ній, зв'язаних у свою чергу з фізичними властивостями фази, а також з геометричними факторами, обумовленими конструкцією й розмірами масообмінного апарата.

Рівняння масопередачі. Залежність між коефіцієнтами масопередачі й масовіддачі

Основним кінетичним рівнянням масообмінних процесів є рівняння масопередачі, яке засновано на загальних кінетичних закономірностях хіміко-технологічних процесів.

Відповідно до загальних кінетичних закономірностей хіміко-технологічних процесів швидкість процесу прямо пропорційна рушальній силі і обернено пропорційна опору. Отже,

$$\frac{dM}{df d\tau} = \frac{\Delta}{R}, \quad (1.10)$$

де dM – кількість речовини, яка перешла з однієї фази в іншу; df – поверхня фазового контакту; $d\tau$ – час; Δ – рушальна сила масопередачі (Δx або Δy); R – опір.

Опір R у кінетичних рівняннях звичайно заміняють зворотною величиною – коефіцієнтом швидкості $K = 1/R$. Тоді рівняння (1.10) можна представити у вигляді

$$dM = K \Delta dF d\tau. \quad (1.11)$$

Рівняння (1.11) зветься **основним рівнянням масопередачі**. Коефіцієнт швидкості K у рівнянні (1.11) – **коефіцієнт масопередачі** – показує, яка кількість речовини переходить із однієї фази в іншу в одиницю часу через одиницю поверхні контакту фаз при рушальній силі масопередачі, яка дорівнює одиниці.

Речовина переміщується з ядра фази, що віддає, до поверхні розподілу, і від поверхні розподілу в ядро фази, що приймає, то можна записати рівняння

$$dM = \beta_y (y - y_{zp}) dF d\tau \quad \text{і} \quad dM = \beta_x (x_{zp} - x) dF d\tau \quad (1.12)$$

де β_y і β_x – коефіцієнти масовіддачі фаз, які віддають та приймають відповідно.

Звичайно величина K є функцією багатьох перемінних, і єдиного рівняння для визначення коефіцієнта масопередачі немає. Однак приблизно, якщо провести

аналогію з теплопередачею, то можна записати вираз, що зв'язує коефіцієнти масовіддачі з коефіцієнтом масопередачі K :

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\beta_x} + \frac{1}{\beta_y}}. \quad (1.13)$$

1.2 Механізм масопередачі з однієї фази в іншу

Розглянемо деякі питання переносу маси усередині однієї фази (*масопередача в системах без твердої фази*), тобто від ядра потоку до границі розподілу фаз або навпаки - від границі розподілу фаз у ядро потоку. Вважаємо, що в нашому випадку процес масопереносу відбувається між газом та рідиною (процес абсорбції, тобто масоперенос йде з фази Φ_y у фазу Φ_x), режим руху турбулентний.

Процеси, для яких характерна рухлива (вільна) границя розділу фаз, протікають у системах рідина–газ (абсорбція, десорбція), рідина–пар (дистиляція і ректифікація), рідина–рідина (рідинна екстракція).

Переміщення компонента, що розподіляється, в обох фазах у цих процесах здійснюється масовіддачею, на відміну від масообмінних процесів із твердою фазою, де переміщення відбувається шляхом масопровідності і масовіддачі.

Гідродинамічні умови впливають на перенос речовини усередині фази. Для ілюстрації звернемося до рис. 1.2

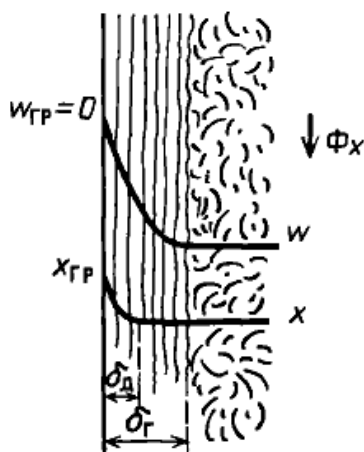


Рис. 1.2— Профілі зміни швидкості потоку рідкої фази (w) і концентрації розчиненого речовини (x) у турбулентному потоці

У пограничному шарі товщиною δ_r (рис. 1.2) відбувається різка, близька до лінійної зміна концентрацій; оскільки в цій області потоку швидкість процесу визначається молекулярною дифузією, роль конвективної дифузії мала. Це пояснюється тим, що на границі розподілу фаз підсилюється гальмуюча дія сил тертя між фазами й сил поверхневого натягу на границі рідкої фази. Утвір гідродинамічного прикордонного шару поблизу поверхні розподілу фаз веде до виникнення в ньому **дифузійного прикордонного шару товщиною δ_d** , що звичайно не збігається з δ_r . У ядрі потоку масоперенос здійснюється в основному турбулентними пульсаціями, тому концентрація речовини, що розподіляється, у ядрі потоку практично постійна. Як відзначалося вище, перенос речовини частками, що рухаються, що беруть участь у турбулентних пульсаціях, *називають турбулентною дифузією*. Перенос речовини турбулентною дифузією описується складним рівнянням, яке не приводиться.

Очевидно, що пограничний шар створює основний опір процесу переносу. Перенос за розглянутою схемою називають *масовіддачей*. Теоретичним шляхом товщину пограничного дифузійного шару можна визначити для найпростіших випадків масопереносу. Використання першого закону Фіка

$$dM = -D \frac{\partial c}{\partial n} df d\tau \quad (1.14)$$

для опису процесу є складним, тому що закон розподілу концентрацій у пограничному шарі ($\partial c / \partial n$) невідомий.

При процесі, що встановився, для всієї поверхні F масовіддачі при $\tau = 1$ рівняння (1.14) приймає вид

$$M = \beta_x F (x_{ep} - x) \quad (1.14 a)$$

Для фази Φ_y рівняння масовіддачі буде аналогічно рівнянню (1.14a), але з відповідною заміною концентрацій:

$$M = \beta_y F (y - y_{ep}) \quad (1.14 б)$$

Коефіцієнт масовіддачі, на відміну від коефіцієнта масопередачі, характеризує швидкість переносу речовини усередині фази конвекцією і молекулярною дифузією одночасно. Коефіцієнт масовіддачі залежить від багатьох факторів (фізичних

властивостей фази, швидкості потоку, геометричних розмірів і т.п.) і є аналогом коефіцієнта тепловіддачі. Через складну залежність коефіцієнта масовіддачі від цих факторів одержання узагальненої залежності для визначення величини β_u , або β_x у край важко.

Для визначення коефіцієнта масовіддачі використовують різні моделі: "нерухливої плівки", турбулентного прикордонного шару і "проникнення".

У моделі *нерухливої плівки* приймається, що на границі розподілу фаз існує тонкий шар рідини (газу), у якому зосереджений увесь градієнт концентрації, і перенос через цій шар відбувається винятково внаслідок молекулярної дифузії. За допомогою цієї моделі можна надійно розраховувати швидкість масовіддачі при одночасному протіканні хімічної реакції, якщо проводити зіставлення зі швидкістю в тих же умовах але при відсутності реакції.

Відповідно до плівкової моделі коефіцієнт масовіддачі рівний:

$$M = \beta = D / \delta_{nl} \quad (1.15)$$

З рівняння (1.15) випливає, що величина β обернено пропорційна товщині плівки, яка визначається гідродинамічними умовами: чим більш турбулентни фази, тим менше δ_{nl} і, отже, тим вище β .

Рівняння 1.15 також показує, що по плівковій моделі коефіцієнт масовіддачі лінійно залежить від коефіцієнта дифузії що часто не підтверджується експериментально.

Розвиток теорії *прикордонного дифузійного шару* й експериментальні дані показали, що товщина цього шару залежить від гідродинамічних умов і $\beta \approx D^{2/3}$. Також відомі й інші моделі механізму масопереноса, рис. 1.3. Зв'язок між коефіцієнтом масовіддачі у фазах і коефіцієнтом масопередачі знаходять на основі двохплівкової моделі Льюїса й Уитмена, (рис. 1.3.): припускають існування двох тонких концентраційних шарів поблизу границі розподілу фаз і приймають умови рівноваги на границі розподілу фаз. Ця модель добре підтверджена численними експериментами.

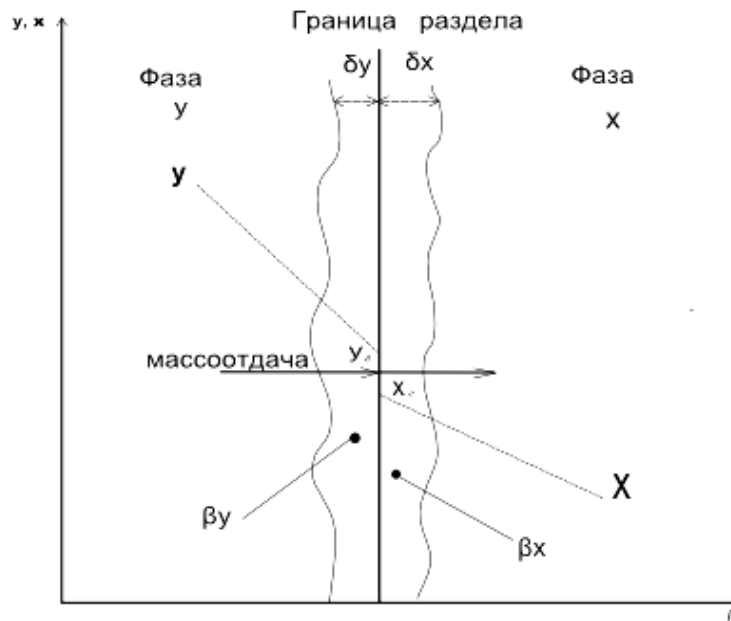


Рис. 1.3 - Двохплівкова модель переносу речовини

Масоперенос у твердій фазі

У системах з твердою фазою основними стадіями масопереносу є перенос у зовнішній фазі (рідині, газі або парі) і внутрішній перенос (у твердій фазі).

Перенос маси в зовнішній фазі здійснюється конвективною і молекулярною дифузією. Основні закономірності цього переносу, обумовлені утворенням поблизу поверхні твердої фази дифузійного прикордонного шару товщиною δ_d (рис. 1.4), у якому переважає молекулярний перенос.

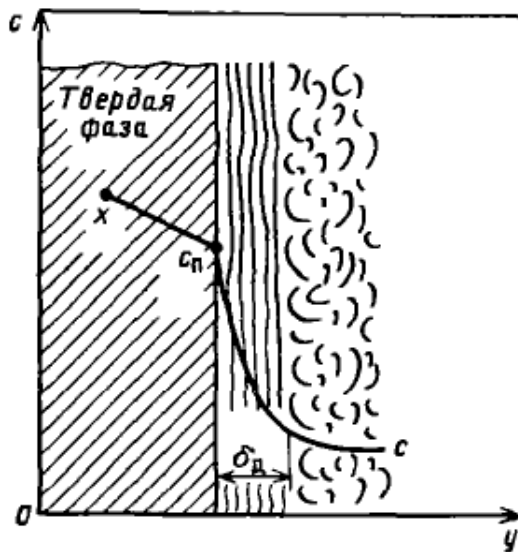


Рис. 1.4 - Профіль концентрацій у твердій фазі й у потоці коло поверхні твердого тіла

За межами цього шару в переносі маси домінує конвективна дифузія. Профіль концентрацій по товщині шару δ_d криволінійний. Однак, приблизно прийнявши його лінійним, можна описати потік маси q за допомогою рівняння масовіддачі:

$$q = -D \partial c / \partial y = -D(c - c_n) / \delta_d = \beta_c (c_n - c) \quad (1.16)$$

де D і β_c – коефіцієнт молекулярної дифузії й коефіцієнт масовіддачі в сплюсній фазі; c_n і c – **концентрація** на поверхні твердого тіла й в об'ємі зовнішньої фази відповідно.

Звичайно тверда фаза в процесах масопереносу являє собою пористі тіла. Структура пористих тіл характеризується формою пор, їх спрямованістю, взаємним розташуванням і взаємним з'єднанням (рис. 1.5). За формою пори можуть являти собою: трубчасті канали з місцевими звуженнями й розширеннями (рис. 1.5, а); канали, утворені сферами з різною щільністю впакування (рис. 1.5, б); пляшкоподібні (рис. 1.5, в) і V-подібні пори (рис. 1.5, г).

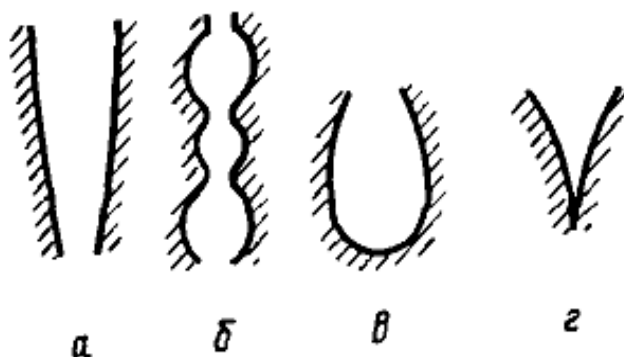


Рис. 1.5 - Види пор у поздовжньому розрізі твердих часток:

а – трубчасті канали зі звуженнями й розширеннями; *б* – канали, утворені з'єднуючими сферами; *в*, *г* – відповідно пляшкоподібні та V – подібні канали

При всьому різноманітті твердих пористих матеріалів і відмінності процесів, що у них протікають, можна виділити загальні для цих матеріалів елементарні види переносу. До таких елементарних видів переносу відносять наступні: **дифузія у твердому тілі, конвективний перенос, вільна й кнудсенова дифузія, поверхнева дифузія й термодифузія.**

Перенос речовини в матриці пористого тіла або в непористих тілах здійснюється по двом основним механізмам: а) обмін місцями атомів з вакантними вузлами кристалічних ґрат; б) обмін місцями двох сусідніх атомів. Дифузія в матриці пористого тіла описується рівнянням, аналогічним закону Фіка. Особливістю масопереноса у пористому тілі є масоперенос усередині пор під дією капілярних сил.

Закон масопровідності

Перенос речовини, що розподіляється, у нерухливій твердій фазі протікає в несталому режимі, характерною рисою якого є зміна концентрації цієї речовини в обсязі твердого тіла й у часі. Типова епюра зміни концентрації речовини представлена на рис. 1.6 лінією ABCD.

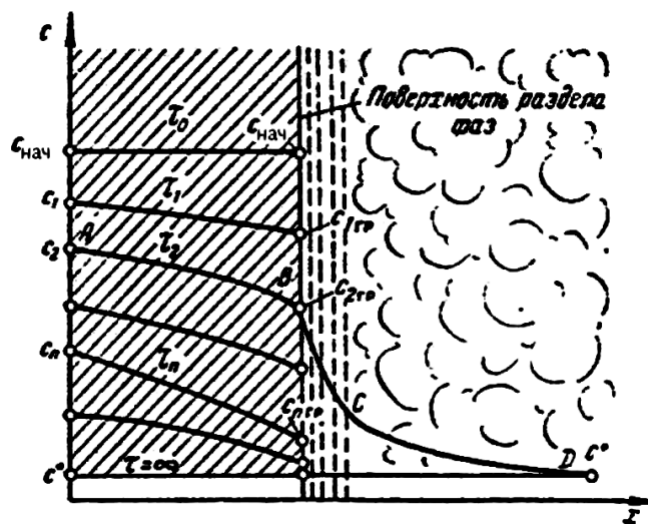


Рис. 1.6 - Епюра розподілу концентрацій речовини при масопроводности

Масопередача між твердою фазою й рідким, газовим або паровим потоком складається із двох процесів: 1) переміщення речовини, що розподіляється, усередині пор твердої фази до поверхні розподілу фаз шляхом внутрішньої масоотдачі або масопровідності; 2) переносу тієї ж речовини в рідкій, газовій або паровій фазі шляхом зовнішньої масоотдачі.

У початковий момент τ_0 концентрація речовини, що розподіляється, у шарі твердої фази постійна, $c_{\text{нач}} = \text{const}$. В міру переходу речовини у фазу, що приймає, у

твердому тілі виникає градієнт концентрації $\frac{\partial c}{\partial x}$, який змінюється в часі. У моменти часу $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ концентрації у твердій фазі змінюються відповідно від c_1, c_2, \dots, c_n (у ядрі фази) до $c_{1\text{гр}}, c_{2\text{гр}}, \dots, c_{n\text{гр}}$ (на границі розподілу). Речовина, яка далі розподіляється, дифундує через прикордонний шар рідкої, газової або парової фази. Тут відбувається поступове загасання конвекції й значно більш різка зміна концентрації, що наближається до лінійної безпосередньо у твердій поверхні, де молекулярна дифузія стає визначальною. При цьому в ядрі фази, що приймає, (рідкої, газової або паровий) – області зовнішньої масообміни – концентрація речовини знижується, наближаючись у межі до його рівноважної *концентрації* c^* . Таким чином, концентрація речовини у твердій фазі внаслідок масопровідності змінюється не тільки в просторі $c = f(x)$, але й у часі $c = f(\tau)$. Процес масопровідності описується, за аналогією з молекулярною дифузією, рівнянням

$$M = -k \frac{dc}{dn} f\tau, \quad (1.17)$$

де k – коефіцієнт пропорційності, який зветься *коефіцієнт масопровідності*.

Коефіцієнт масопровідності по своїй природі являє собою коефіцієнт внутрішньої дифузії й вимірюється в тих же одиницях, що й коефіцієнт молекулярної дифузії ($\text{м}^2/\text{с}$). Так само, як і інші коефіцієнти масообміну, він не є постійною величиною й залежить від тих же факторів, що й коефіцієнт молекулярної дифузії, а також від структури твердій фази.

При прийнятому законі масопровідності, описаному рівнянням (1.17), процес переміщення речовини усередині твердій фази може бути описаний диференціальним рівнянням масопровідності (його вивід аналогічний виводу диференціального рівняння молекулярної дифузії)

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = k \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = k \nabla^2 c. \quad (1.18)$$

2. РІВНОВАГА МІЖ ФАЗАМИ. ПОБУДОВА ЛІНІЙ РІВНОВАГИ

Перенос речовини, що розподіляється, відбувається завжди з фази, де його зміст вище рівноважного, у фазу, у якій концентрація цієї речовини нижче рівноважної. В умовах рівноваги концентрація розподіленої речовини в одній фазі відповідає строго певній його концентрації в іншій фазі.

У загальному виді зв'язок між концентраціями компонента, що розподіляється, у фазах при рівновазі виражається залежністю $y^* = f(x)$ або, $x^* = f_l(y)$ де y^* і x^* - рівноважні концентрації.

Відношення концентрацій фаз при рівновазі називається **коефіцієнтом рівноважного розподілу**

$$m = \frac{y^*}{x}, \quad (2.1)$$

а залежність $y^* = mx$ – **законом рівноважного розподілу**.

Графічно зв'язок між рівноважними концентраціями зображується лінією, (рівноважною лінією) яка в загальному випадку є кривою, в окремому випадку – прямою лінією. Коефіцієнт рівноважного розподілу виражає тангенс кута нахилу лінії рівноваги й для кривої лінії рівноваги є змінним.

Знання рівноважних концентрацій дозволяє визначити напрямок плину масообмена, а також його швидкість. Так, швидкість переходу компонента, що розподіляється, з однієї фази в іншу пропорційна різниці між фактичною концентрацією компонента у даній фазі та рівноважною концентрацією.

Рівноважні концентрації здебільшого не піддаються теоретичним розрахункам, а визначаються досвідченим шляхом і представляються у вигляді таблиць або діаграм.

2.1 Рівновага при адсорбції

Природа сил, що викликають адсорбцію, може бути різною. Незалежно від природи адсорбційних сил на величину фізичної адсорбції впливають наступні фактори: природа компонента, що поглинається, температура, тиск, а також наявність домішок у фазі, з якої йде поглинання.

Рівновагу при адсорбції звичайно характеризують залежністю кількості речовини, поглиненого одиницею маси або обсягу даного адсорбенту, від температури й концентрації речовини, яка поглинається, у парогазовій суміші або розчині; відповідно залежність між рівноважними концентраціями фаз при адсорбції має вигляд:

$$\bar{X}^* = f_1(\bar{Y}, T), \quad (2.2)$$

або при постійній температурі

$$\bar{X}^* = f_2(\bar{Y}), \quad (2.3)$$

де \bar{X}^* – відносна масова частка компонента, що поглинається, в адсорбенті, яка рівноважна з концентрацією адсорбтива в газовій або рідкій фазі, кг адсорбтива /кг адсорбенту; \bar{Y} – відносна масова частка адсорбтива у фазі, з якої поглинається речовина, кг адсорбтива/кг носія газової фази або розчину.

Зміст \bar{Y} адсорбтива може бути виражено його парціальним тиском у парогазовій суміші P , Па, \bar{X}^* може бути замінене величиною адсорбції a^* , кг адсорбтива на м³ адсорбенту:

$$\bar{X}^* = f_3(P), \quad (2.4)$$

$$a^* = f_4(P). \quad (2.5)$$

Залежності (2.3), (2.4), (2.5) являють собою аналітичне вираження лінії рівноваги при адсорбції, або **ізотерм адсорбції**. **Ізотерми адсорбції** є важливою характеристикою адсорбційних властивостей пористих твердих тіл. Конкретна форма цієї залежності визначається властивостями й механізмом взаємодії адсорбенту та речовини яка поглинається. Ізотерми адсорбції визначаються найчастіше дослідним шляхом. Досвідчені дані по рівновазі адсорбції є важливим джерелом інформації про структуру адсорбенту, тепловому ефекту адсорбції та ряді інших характеристик процесу.

Рівноважні співвідношення при адсорбції можна також описати аналітично, базуючись на основі того чи іншого механізму або теорії процесу адсорбції.

Існує ряд теорій адсорбції: мономолекулярна, полімолекулярна, потенційна, об'ємного заповнення мікропор та ін. Відповідно до запропонованих теорій

адсорбції існують рівняння ізотерм адсорбції для адсорбентів різної природи й різної структури, які використовуються при розрахунках робочих характеристик процесу. Конкретний вид цих рівнянь приводиться в літературі присвяченій питанням фізичної хімії сорбційних процесів.

Природа компонента, що поглинається, досить суттєво впливає на рівновагу при адсорбції. На рис. 2.1 представлені ізотерми адсорбції для азоту, диоксида вуглецю і пар бензолу.

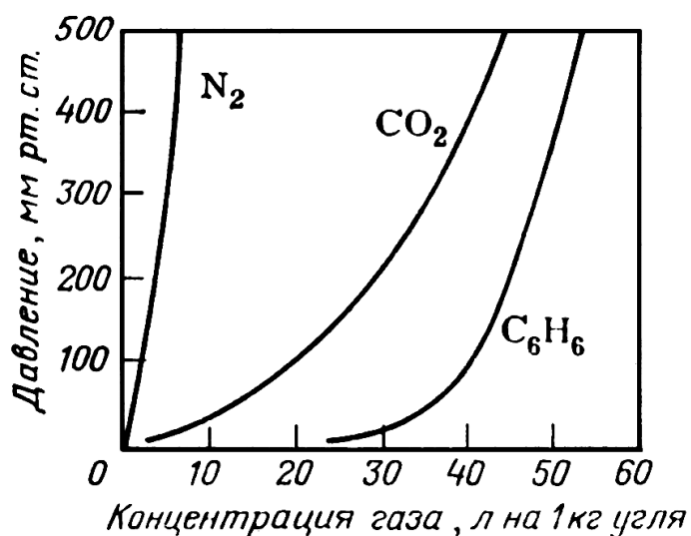


Рис. 2.1 - Ізотерми адсорбції різних газів на активному вуглі

Як видно з рис. 2.1, чим більше молекулярна маса компонента, що поглинається, тим більше рівноважна концентрація його в \bar{X}^* адсорбенті. Для розчинів характерно те, що \bar{X}^* залежить у першу чергу від розчинності компонента, що поглинається у рідині: чим менше розчинність, тим більше \bar{X}^* значення.

Наявність домішок у фазі, з якої поглинається компонент, що розподіляється, також суттєво впливає на рівновагу при адсорбції. При адсорбції суміші пар двох або декількох компонентів виявлено, що адсорбуються не всі компоненти суміші, причому ступінь адсорбції кожного компонента нижче, чим адсорбція індивідуальної речовини за тих самих умов. Співвідношення їх концентрацій в адсорбенті обернено пропорційно їх відносної летючості.

Адсорбенти характеризуються динамічною й статистичною активністю. Після деякого часу адсорбент перестає повністю вилучати компонент що

поглинається, і починається «проскакування» компонента через шар адсорбенту. Із цього моменту концентрація компонента, що поглинається з парогазовій суміші, яка виходить з апарата, зростає, аж до настання рівноваги.

Кількість речовини, яка поглинена одиницею маси або об'ємом адсорбенту за час від початку контакту фаз до «проскакування», визначає *динамічну активність* адсорбенту.

Кількість речовини, що поглинається одиницею маси або об'ємом адсорбенту за час від початку контакту фаз до встановлення рівноваги, визначає *статичну активність* адсорбенту.

Ізотерми адсорбції зображуються кривими, форма яких визначається в основному природою адсорбата й адсорбенту і його пористою структурою. Із усього різноманіття форм ізотерм для аналізу процесів адсорбції слід виділити опуклу та увігнуту (рис. 2.2). Важливо відзначити, що початкові ділянки ізотерм лінійні. Рівноважні залежності описуються рядом емпіричних і теоретичних рівнянь. Найбільш плідною для опису рівноваги адсорбційних процесів виявляється теорія об'ємного заповнення пор, яка є розвитком потенційної теорії адсорбції.

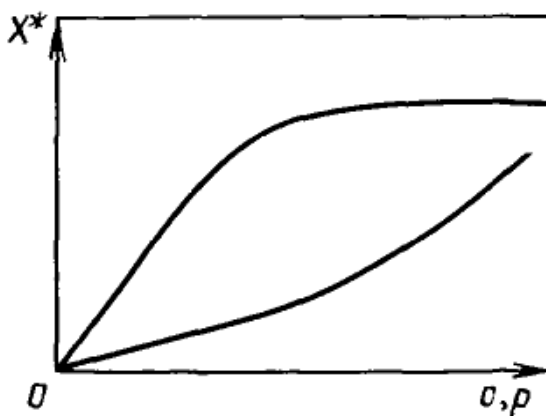


Рис.2.2 - Опукла й увігнута ізотерми адсорбції

Поряд зі співвідношеннями, заснованими на теорії об'ємного заповнення пор, для опису адсорбційної рівноваги використовують ряд інших рівнянь, серед яких найбільш відоме рівняння Ленгмюра.

Для опису рівноважних співвідношень (при абсорбції, екстракції, адсорбції й іонному обміні) використовують також емпіричні рівняння Генрі, Фрейдліха й Киссарова.

2.2 Побудова ізотерми адсорбції

Навішення сорбенту однакової маси m (г) і з відомим питомим об'ємом адсорбційного простору пор поміщають у колби. Туди ж доливають однаковий за обсягом V (100 мл) але різний по концентрації C_0 , ммоль/мл (моль/дм³) досліджуваний розчин води й речовини. Наприклад, розчин води й фенолу. Усі колби струшують до настання рівноваги. Потім уміст кожної колби фільтрують від адсорбенту в чисті колби, і у фільтратах визначають залишкову концентрацію речовини C ммоль/мл (фенолу). Величину питомої адсорбції a (кількість поглиненої речовини – фенолу навішенням адсорбенту, ммоль/г) розраховують по формулі

$$a = (C_0 - C) \frac{V}{m}. \quad (2.6)$$

Отримані значення a і C наносять на діаграму.

Рівняння Ленгмюра

При адсорбції газів і пару на поверхні твердих тіл (адсорбентів) можливо пряме експериментальне визначення питомої адсорбції по різниці тисків газу до і після адсорбції. Питому адсорбцію розчинених речовин на поверхні твердих тіл також визначають експериментально по зміні концентрації розчину до і після адсорбції.

У деяких випадках при адсорбції газів товщина поверхневого шару (шару адсорбованого газу) дорівнює розміру адсорбованих молекул. До таких систем застосовна теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Ця теорія встановлює наступну залежність між питомою адсорбцією й рівноважним тиском:

$$a = a_{\infty} \frac{kp}{1 + kp}, \quad (2.7)$$

де a_{∞} – гранично можливе значення питомої адсорбції при повному заповненні активних центрів поверхні; k - константа, пропорційна енергії взаємодії молекул газу з адсорбентом.

Для деяких систем a_{∞} чисельно дорівнює питомій адсорбції, відповідної до утворенню на поверхні адсорбенту насиченого монослоя.

Перетворюючи рівняння (2.7) у лінійне рівняння, одержуємо:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_{\infty}k} + \frac{1}{a_{\infty}} p. \quad (2.8)$$

З рівняння (2.8) випливає, що у випадку застосування рівняння (2.7) ізотерма адсорбції, побудована в координатах $p/a=f(p)$, буде являти собою пряму лінію з кутовим коефіцієнтом, рівним $1/a_{\infty}$. Рівняння Лэнгмюра для адсорбції з розчинів на поверхні твердих тіл має наступний вигляд:

$$a = a_{\infty} \frac{kc}{1 + kc}, \quad (2.9)$$

Рівняння ізотерми адсорбції Фрейндлиха

Рівняння Фрейндлиха для адсорбції газу має вигляд:

$$A = kp^{\frac{1}{n}} \quad (2.10)$$

де K і $1/n$ – постійні рівняння Фрейндлиха.

Рівняння Нікольського

При іонообмінній сорбції відбувається стехіометричний оборотний обмін іонів між обсягом розчину електролітів та іонітом.

Процеси іонного обміну на твердій поверхні характеризуються рівнянням Б.П.Нікольського:

$$\frac{\Gamma_1^{\frac{1}{Z_1}}}{\Gamma_2^{\frac{1}{Z_2}}} = K \frac{c_1^{\frac{1}{Z_1}}}{c_2^{\frac{1}{Z_2}}} \quad (2.11)$$

де Γ_1 і Γ_2 - кількість іонів, поглинених поверхнею сорбенту (кмоль/кг), c_1 і c_2 - рівноважні концентрації іонів у розчині (кмоль/м³), K – константа обміну, яка залежить від здатності іонів до адсорбції на даному сорбенті.

Графічно рівняння Б.П.Нікольського зображується прямою, тангенс кута нахилу якої й представляють величину константи K .

Фазова рівновага при абсорбції

При описі рівноваги абсорбції (газ – рідина) частіше користуються законом Генрі:

$$p_i = \varphi x_i \text{ або } y_i^* = \frac{\varphi}{P} x_i, \quad (2.12)$$

де p_i – парціальний тиск абсорбтива в газовій фазі; x_i – мольна частка абсорбтива в абсорбенті; φ – константа Генрі; y_i^* – рівноважна мольна концентрація абсорбтива в газовій фазі; P – загальний тиск газової суміші.

Як уже вказувалося, величина константи Генрі φ для даного газу залежить від природи абсорбенту і абсорбтиву, а також від температури процесу, але не залежить від загального тиску в системі. Особливістю процесу абсорбції є те, що з-за малої відносної летючості абсорбенту перенос речовини відбувається переважно в одному напрямку – з газової фази в рідку. Перехід речовини з газового стану в конденсоване (рідке) приводить до зменшення енергії цієї речовини. У результаті в процесі абсорбції відбувається виділення тепла, кількість якого дорівнює добутку кількості речовини що поглинається (абсорбтива) на теплоту його конденсації. Залежність φ від температури виражається рівнянням

$$\ln \varphi = -\frac{q}{RT} + C, \quad (2.13)$$

де q – диференційна теплота розчинення газу; R – газова постійна; C – постійн, що залежить від природи абсорбенту й абсорбтива.

Тому що підвищення температури компонента негативно позначається на протіканні процесу абсорбції, то в промислових установках при необхідності організовують відведення теплоти абсорбції. Зіставляючи залежності $y_i^* = \frac{\varphi}{P} x_i$ та $y_i^* = m x_i$, відношення φ/P можна замінити *коефіцієнтом рівноважного розподілу* - m . Звідси випливає, що коефіцієнт рівноважного розподілу при абсорбції в загальному випадку залежить від концентрації компонента, що розподіляється у рідині, його тиску P и температури T : $m = f(P, T, x)$. Ця функція для деяких систем (ідеальні суміші, суміші з низькою концентрацією компонента, що поглинається)

може бути обчислена, але в переважній більшості випадків її знаходять дослідним шляхом.

Аналіз і розрахунки процесу абсорбції зручно проводити, виражаючи концентрації газу, що розподіляється, у відносних одиницях, тому що в цьому випадку розрахункові значення потоків газової й рідкої фаз постійні. Тому в рівнянні рівноважного розподілу концентрації x і y , виражені в мольних частках, замінюють на X і Y , виражені у відносних мольних частках. Тому що $Y = \frac{y}{1-y}$, а

$X = \frac{x}{1-x}$, то $y = \frac{Y}{1+Y}$, $x = \frac{X}{1+X}$. Тоді закон рівноважного розподілу можна переписати так:

$$y = \frac{mX}{1 + (1-m)X}. \quad (2.14)$$

При незначних концентраціях X величина $(1-m)X \ll 1$ і останнє рівняння здобуває більш простий вид:

$$Y = mX. \quad (2.15)$$

З вище викладеного випливає, що до факторів, що поліпшують розчинність газів у рідині, а виходить, і умови абсорбції, ставляться підвищений тиск і зниження температури; а до факторів, що сприяють зворотному процесу (десорбції), – знижений тиск, підвищена температура та додавання до абсорбенту добавок, що зменшують розчинність газів у рідинах.

У найпростішому випадку з газової суміші поглинається один компонент. Тоді умови фазової рівноваги можуть бути представлені графічно у вигляді кривої лінії, що зображує залежність концентрації цієї речовини в газовій фазі y від його змісту в рідкій фазі x при температурі t (ізотерма абсорбції), рис 2.3.

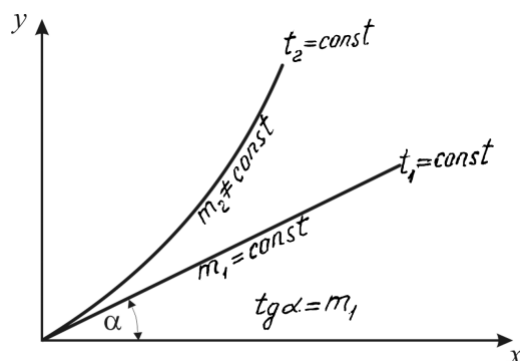


Рис. 2.3 - Ізотерми абсорбції

При $m = \text{const}$ ізотерма є прямою лінією, при $m \neq \text{const}$ – кривою. Рівноважні залежності для багатокомпонентних сумішей є функціями концентрацій усіх компонентів суміші. Вони мають значно більш складний характер, тому що залежать від більшого числа перемінних. Тому в таких випадках користуються експериментальними даними.

Рівновага в системі рідина – рідина

Поділ сумішей методом екстракції можливо за умови різного відносного змісту компонентів у рівноважних рідких фазах Φ_x і Φ_y . Розподіл кожного i -го компонента між фазами виражається за допомогою коефіцієнта розподілу m

$$y_i = mx_i. \quad (2.16)$$

Якщо зневажити взаємною розчинністю рідин, що становлять фази Φ_x і Φ_y , то кожна з фаз при одному компоненті, що розподіляється, буде являти собою двохкомпонентний розчин. Тоді, відкладаючи рівноважні состави по осях координат $x - y$, згідно із залежністю (2.16) одержимо рівноважну лінію у вигляді прямої. Однак на практиці залежність (2.16) рідко відповідає рівновазі, тому що *коефіцієнт розподілу* - m не є величиною постійною (він залежить не тільки від природи взаємодіючих речовин, температури й тиску, але і від концентрації компонентів). Тому лінія рівноваги в системі координат $x - y$ має форму кривої $y^* = f(x)$. Величина *коефіцієнта розподілу* m визначається для кожного конкретного випадку дослідним шляхом.

Отже в координатах $y - x$ при постійних температурі й тиску одержимо звичайну плоску фазову діаграму, причому лінія рівноваги повинна бути прямою, що виходить із початку координат. Однак величина m є постійною тільки при практично повній взаємній нерозчинності фаз які беруть участь у процесі, що досить рідко зустрічається в реальних умовах. Звичайне значення m залежить від концентрації речовини, що розподіляється, навіть якщо температура при цьому постійна.

Причиною відхилення закону розподілу від прямолінійності може бути асоціація або дисоціація розчинних речовини в одній або обох фазах. Якщо ж при цьому змінюється також і температура, то величина m може мінятися ще сильней.

Ізотерми екстракції. Лінії рівноваги на діаграмі $y — x$ при постійній температурі називають ізотермами екстракції (рис. 2.4).

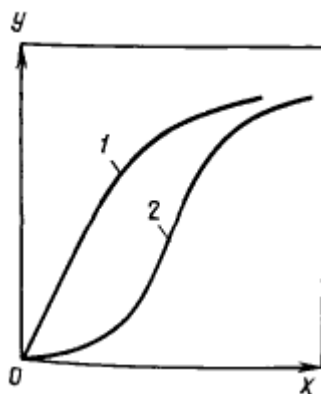


Рис. 2.4 - Типові ізотерми екстракції неелектролітів (1)
і електролітів (2)

3. МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС. РОБОЧІ ЛІНІЇ

3.1 Традиційна класифікація масообмінних процесів водопідготовки

При аналізі масообмінних процесів будемо виходити з умови стану границі контакту фаз, що суттєво розрізняє механізми процесів переносу маси. По цьому принципу масообмінні процеси підрозділяють на *масопередачу в системах з вільною границею розподілу фаз* (газ-рідина, пара-рідина, рідина-рідина), *масопередачу в системах з нерухливою поверхнею контакту фаз* (системи газ-тверде тіло, пара-тверде тіло, рідина-тверде тіло) і *масопередачу через напівпроникні перегородки (мембрани).*

Розрахунки процесів масопередачі ґрунтуються на використанні рівнянь матеріального балансу (закон збереження речовини), явний вид яких визначається умовами проведення процесу. Умови проведення масообмінних процесів відрізняються один від одного характером взаємодії фаз і напрямком їх відносного

руху. Розрізняють **однократну, безперервну та східчасту** взаємодію фаз. При однократній взаємодії фази змішуються, а потім, після завершення процесу масопередачі розділяються. Такий метод характерний для періодичних процесів, коли переробляється невелика кількість речовини. У безперервних процесах масообмін здійснюється при постійному русі фаз у багатоступінчастих установках, у кожному ступені яких фази взаємодіють один з одним, а по виходу із систем – розділяються. У тому і іншому випадку ефективність масообміну визначається напрямком відносного руху фаз і структурою їх потоків.

За напрямком відносного руху фаз розрізняють прямоток, протиток (рух фаз у протилежних напрямках), перехресний рух і змішаний (з них частіше зустрічаються перші два). При цьому умовно ухвалюють, що фази можуть взаємодіяти в режимі ідеального витиснення, ідеального перемішування в одній лише фазі й ідеального витиснення в обох фазах. Така класифікація називається **по типу структурно-конфігураційного комплексу СКК**.

Більш обґрунтованою з позицій методів аналізу й розрахунків представляється класифікація за **числом фаз і компонентів**. Така класифікація називається **компонентно-фазовою, або КФ – класифікація**. Наприклад, адсорбція в цій класифікації записується як: $3(2-2)1$ – усього 3 компонента і 2 фази, у кожній по 2 компонента; 1 – перехідний компонент. У загальному виді числове позначення згідно **КФ – класифікації** записується як: $a(b-c)d$, де a – загальне число компонентів у системі; b і c – числа компонентів у кожній фазі (що віддає й одержує компонент); d – число компонентів, що переходять із фази у фазу.

3.2 Матеріальний баланс. Рівняння робочої лінії

Мета масообмінного процесу – перенос речовини (B) з фази у фазу: одна з фаз віддає B , інша його приймає. У ході процесу в міру руху потоків в апараті уздовж поверхні контакту відбувається зміна концентрацій B – зниження у фазі, що віддає, підвищення B , яка приймає. Тому в різних точках, перетинах апарата контактують фази з різними концентраціями; ці концентрації в крапці або перетині контакту називаються сполученими. концентрації речовини, що розподіляється, у

фазах G і L зв'язані лінійною залежністю. Тому зручно процеси масообміну представляти графічно в координатах x – y , тобто у вигляді залежності між робочими концентраціями (рис. 3.1). Рівняння прямої, що виражає залежність між робочими концентраціями, зветься **робочою лінією процесу**.

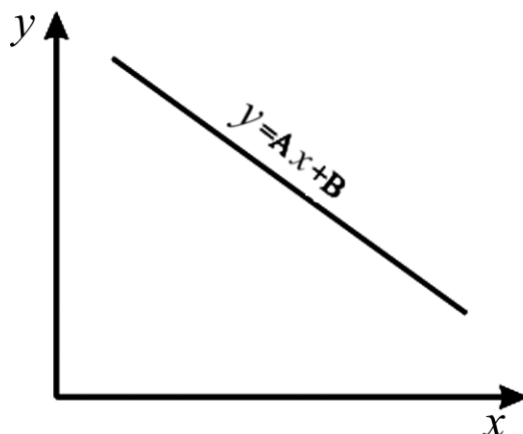


Рис. 3.1- Робоча лінія процесу при прямому потоці фаз

Вона виражає матеріальний баланс по потоку речовини усередині масообмінного апарата. На відміну від векторів масопередачі й балансу робоча лінія напрямку не має.

Рівняння і положення робочої лінії не пов'язані з формою ізотерми. Вивід рівняння робочої лінії базується на матеріальному балансі. Матеріальний баланс можна скласти для всього апарата, виділеного фрагмента або одного ступеня. Загальна схема масообмінного процесу в апараті показана на рис. 3.2.

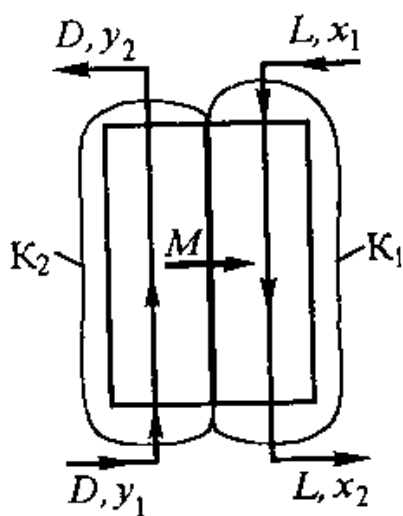


Рис. 3.2 - До матеріального балансу масообмінного апарата

Фазові потоки D і L (витрати, кількості) несуть перехідну речовину B . У розглянутому випадку фазові потоки рухаються у протилежному напрямку. Вхідні (початкові) концентрації речовини, що поглинається, позначені індексом «1», вихідні – індексом «2». На рис. 3.2. стрілкою M показано перехід речовини з фази «у» у фазу «х», так що $y_1 > y_2$, $x_2 > x_1$

Матеріальний баланс для апарата в цілому, по потоку речовини в одиницю часу з однієї фази в іншу можна записати у вигляді:

$$M = D \cdot (y_1 - y_2) = L \cdot (x_2 - x_1) \quad (3.1)$$

Баланс зв'язує 6 величин: 2 потоки фаз і 4 концентрації. Якщо задано п'ять змінних із шести, то невідома величина визначається однозначно за рівнянням матеріального балансу (3.1) або по робочій лінії,

$$y = \frac{Dy_2 - Lx_1}{D} + \frac{L}{D} x \quad (3.2)$$

Рівняння матеріального балансу можна подати графічно. Для цього повинна бути відома ізотерма, що характеризує перехід речовини B з однієї фази (у нашій випадку D) в іншу (фаза L) у рівноважних умовах. Графічно матеріальний баланс по речовині може бути представлений у вигляді **робочої лінії** на фазовій діаграмі, як це показано на рис. 3.3.

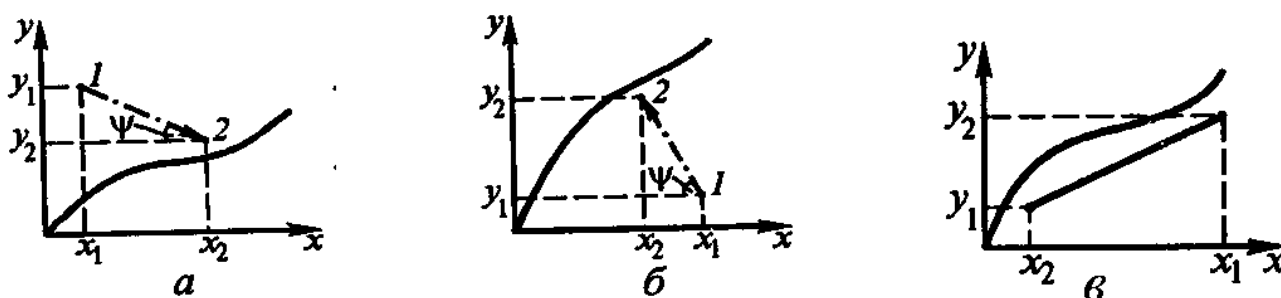


Рис.3.3 – Балансові або робочі лінії масообмінного процесу для різних технологічних ситуацій:

a , b – положення робочої лінії для проточних процесів; v – робоча лінія для противоточного процесу (перенос речовини з фази x у фазу y); відрізок 1–2 – робоча лінія.

З поняттям робочих ліній пов'язана концепція **теоретичного ступеня**. Під нею розуміється контактний пристрій, з якого потоки фаз виходять із рівноважними

концентраціями. Будують ступені в такий спосіб. Побудова ведеться від точки М (перетин з концентрацією C_i) у кілька етапів – відповідно до схеми на рис. 3.4:

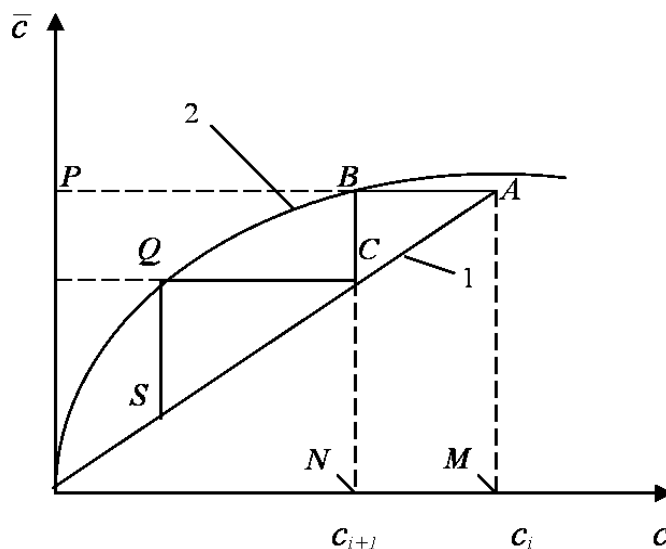


Рис. 3.4 - Побудова рівноважних щаблів (ступенів) на діаграмі $C-\bar{C}$:
1 – робоча лінія; 2 – рівноважна крива; CQS , ABC – рівноважні ступені.

На робочій лінії знаходять (перетинанням з вертикаллю C_i) початкову точку лінії сполучених концентрацій для i -ого перетину $A(c_i, \bar{c}_i)$, при чому концентрації \bar{c}_i відповідає точка P на осі y . Потім знаходять відповідну \bar{c}_i вихідну концентрацію c_{i+1} , вона відповідає точці B , що лежить на рівноважній кривій, і точці N на осі x . Встановлюють кінцеву точку сполучених концентрацій у перетині $(i+1)$: $C(\bar{c}_{i+1}, c_{i+1})$.

Послідовний перехід $M \rightarrow A \rightarrow P \rightarrow B \rightarrow N \rightarrow C$ є побудова одної рівноважні щаблі (ступені), інакше перехід від перетину i (точка A) до перетину $i+1$ (точка C). Зрозуміло немає необхідності фіксувати точки M , P і N – досить просто побудувати трикутник ABC між робочою і рівноважною лініями. Побудова наступного щабля позначиться трикутником CQS . Число таких прямокутних трикутників у заданому діапазоні зміни концентрацій є числом рівноважних щаблів отриманих на основі рівноважної кривій і робочої лінії. Графічний метод використовують для розрахунку масообмінних апаратів.

3.3 Рушальна сила процесів масопередачі

Оскільки в процесах масообміну сполучені концентрації змінюються, рушальна сила також змінюється уздовж поверхні міжфазного контакту. Рушальна сила масообмінних процесів, як відомо, визначається ступенем відхилення системи від рівноваги, тобто різницею між робочою та рівноважною концентраціями (або рівноважною й робочою залежно від напрямку процесу, тому що різниця повинна бути з позитивним знаком). При цьому вона може бути виражена або через концентрації речовини, що розподіляються, у фазі Φ_x , тобто x , або через концентрації його у фазі Φ_y , тобто y . Із цього випливає, що основне рівняння масопередачі може бути представлено подвійно:

$$dM = K_x \Delta x dF d\tau \quad \text{або} \quad dM = K_y \Delta y dF d\tau . \quad (3.3)$$

Ці ж рівняння для всієї поверхні контакту фаз і віднесені до одиниці часу τ можуть бути записані у вигляді

$$M = K_x \Delta x F ; \quad M = K_y \Delta y F . \quad (3.4)$$

Якщо кількість фази, що віддає, G , $dM = -dyG$ то (знак мінус указує на зменшення концентрації у фазі Φ_y). Дорівнявши праві частини останніх рівностей, одержимо

$$-dyG = K_y (y - y^*) dF . \quad (3.5)$$

У результаті інтегрування рівності (3.5) у межах $0-F$ і y_n-y_k , а також заміни G , користуючись рівнянням матеріального балансу – $G = M/(y_n-y_k)$ – приходимо до рівняння

$$M = K_y \frac{y_n - y_k}{\int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{y - y^*}} F . \quad (3.6)$$

Аналогічно для фази, що приймає, Φ_x , одержимо

$$M = K_x \frac{x_k - x_n}{\int_{x_n}^{x_k} \frac{dx}{x^* - x}} F . \quad (3.7)$$

Порівняння рівнянь (3.6) і (3.7) з рівняннями (3.3) дозволяє зробити висновок, що

$$\Delta y_{cp} = \frac{y_n - y_k}{\int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{y - y^*}}; \quad \Delta x_{cp} = \frac{x_k - x_n}{\int_{x_n}^{x_k} \frac{dx}{x^* - x}}. \quad (3.8)$$

Рівняння (3.8) можуть бути вирішені аналітично, графічно й чисельним інтегруванням. Так, при графічному інтегруванні знаменника дробу в рівнянні (3.8) для фази Φ_y , у межах концентрацій y_n – y_k , через певні інтервали для ряду значень y знаходять відповідні їм рівноважні значення y^* , $y - y^*$ і $\frac{1}{y - y^*}$. На діаграмі в координатах $y - \frac{1}{y - y^*}$ будують криву (рис. 3.5). Площа F під кривою, обмежена ординатами y_n і y_k , помножена на масштаб діаграми M , дає величину шуканого інтеграла.

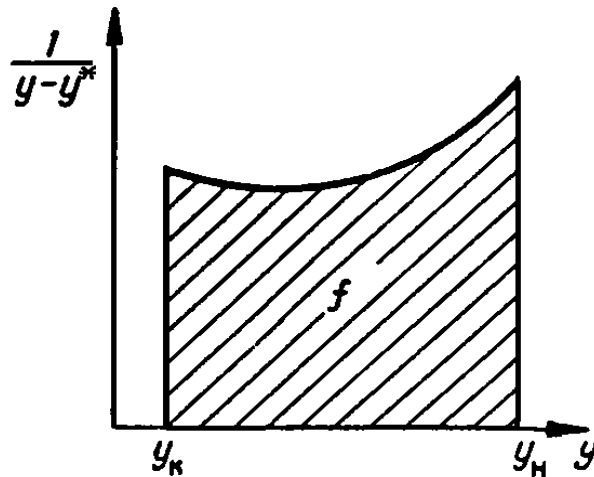


Рис. 3.5 - До визначення середньої рушійної сили графічним інтегруванням
У результаті перетворень середня рушальна сила для фази Φ_y

$$\Delta y_{cp} = \frac{(y_n - y^*) - (y_k - y^*)}{\ln \frac{(y_n - y^*)}{y_k - y^*}} = \frac{\Delta y_n - \Delta y_k}{\ln \frac{\Delta y_n}{\Delta y_k}}, \quad (3.9)$$

де $\Delta y_n = y_n - y_n^*$ – рушальна сила на початку поверхні фазового контакту;

$\Delta y_k = y_k - y_k^*$ – рушійна сила наприкінці поверхні фазового контакту.

Середня рушійна сила для фази Φ_x , визначається аналогічно:

$$\Delta x_{cp} = \frac{\Delta x_n - \Delta x_k}{\ln \frac{\Delta x_n}{\Delta x_k}}, \quad (3.10)$$

де $\Delta x_n = x_n^* - x_n$; $\Delta x_k = x_k^* - x_k$.

Виразення (3.9) і (3.10) можуть бути представлені інакше:

$$\Delta y_{cp} = \frac{\Delta y_{\delta} - \Delta y_m}{\ln \frac{\Delta y_{\delta}}{\Delta y_m}}; \Delta x_{cp} = \frac{\Delta x_{\delta} - \Delta x_m}{\ln \frac{\Delta x_{\delta}}{\Delta x_m}}, \quad (3.11)$$

Інтеграл, що стоїть у правій частині рівностей (3.8), має назву число одиниць переносу (ЧЕП) і позначається через n_{oy} або n_{ox} :

$$\int_{y_k}^{y_n} \frac{dy}{y - y^*} = n_{oy}; \int_{x_n}^{x_k} \frac{dx}{x^* - x} = n_{ox}. \quad (3.12)$$

Зіставлення співвідношень (3.7) і (3.12) показує, що

$$n_{oy} = \frac{y_n - y_k}{\Delta y_{cp}} \text{ та } n_{ox} = \frac{x_k - x_n}{\Delta x_{cp}}, \quad (3.13)$$

тобто число одиниць переносу характеризує зміну робочої концентрації фази, що доводиться на одиницю середньої рушальної сили.

Для аналізу й розрахунків процесів масообміну в одній діаграмі состава x – y будують робочу лінію процесу з лінією фазової рівноваги (рис. 3.6).

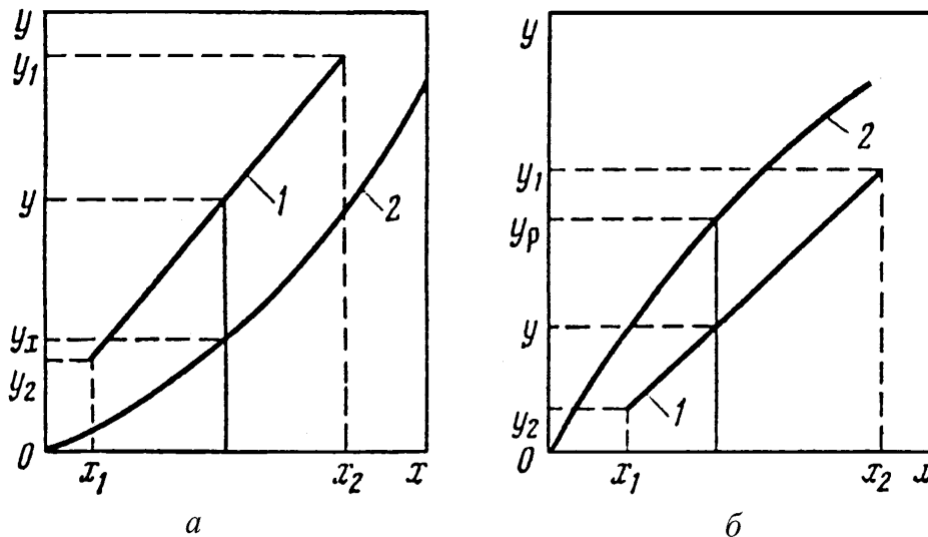


Рис.3.6 – Робочі діаграми:
1 – робоча лінія; 2 – лінія рівноваги

Рівноважні лінії можуть розташовуватися на робочих діаграмах нижче або вище робочих ліній залежно від напрямку масопередачі. Тому користуючись такими діаграмами, можна визначити напрямок переміщення компонента, якій розподіляється. Так, якщо масообмін відбувається між фазами Φ_x і Φ_y , робочі

концентрації яких x та y , то на рис. 3.6, а зображений процес переміщення речовини, яка розподіляється з фази Φ_y у фазу Φ_x , а на рис. 3.6, б – процес переміщення цього компонента з фази Φ_x у фазу Φ_y , тому що в першому випадку $y > y^*$, а в другому – $y < y^*$.

4. ХАРАКТЕРИСТИКА МАСООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ ВОДОПІДГОТОВКИ

Екстракція (від латинського *extractio* - вилучення) [extraction] - екстрагування - процес розділу суміші рідких або твердих речовин за допомогою вибіркового (селективного) розчинників (екстрагентів). Найчастіше - це процес розподілу речовин між двома розчинниками, що не змішуються. Одним з них звичайно є вода, другим - органічний розчинник. Процес екстракції включає три послідовні стадії: змішання вихідної суміші речовин з екстрагентом; механічний поділ (розшаровування) двох фаз, що утворюються; видалення екстрагента з обох фаз і його регенерацію для повторного використання. Після механічного поділу, одержують розчин речовини, яку вилучали, в екстрагенті (екстракт) і залишку вихідного розчину (рафінат) або твердої речовини. Виділення екстрагованої речовини з екстракту й одночасно регенерація екстрагента здійснюється дистиляцією, випарюванням, кристалізацією, висалюванням, і т. ін. Екстракція підкоряється законам дифузії й рівноважного розподілу. Залежно від агрегатного стану й хімічного складу оброблюємої суміші використовують різні способи і устаткування для екстракції. Рідинна екстракція [liquid extraction] - добування з водяного розчину (F) одного або декількох його компонентів в органічну фазу (екстрагент S), що не змішується з оброблюємым водяним розчином. **Рідинна екстракція** - один з найважливіших масообмінних процесів в очищенні води й гідрометалургії, відрізняється високою продуктивністю й селективністю, легко автоматизується, проводиться при атмосферному тиску й кімнатній температурі, відповідає найвищим екологічним вимогам. Екстрагент багаторазово

використовують у технологічному циклі. Процес незамінний при переробці розчинів складного сольового складу. Рідинна екстракція вирішує наступні технологічні завдання: добування й концентрування коштовного компонента; поділ коштовних компонентів, наприклад лантаноїдів, *Zr* і *Hf*, *Mb* і *Ta* та ін.; глибоке очищення сполук. Рідинна екстракція включає властиво екстракцію й реекстракцію — перехід коштовного компонента з екстракту у водну фазу для подальшої його переробки. Завдання екстракції полягає в тому, щоб повно й селективно перевести компонент з водної фази в органічну.

Головною характеристикою будь-якого екстракційного процесу, є коефіцієнт розподілу (D). Коефіцієнт розподілу визначається відношенням концентрації речовини яка екстрагується в органічній фазі до концентрації речовини у водній фазі після того, як настала рівновага, тобто

$$D = C_{орг} / C_{водн} \quad (4.1)$$

Екстракція часто застосовується для добування (виділення) яких-небудь компонентів (наприклад, жирів) із суміші за допомогою розчинника. У якості розчинника можуть використовуватися як рідкі (спирти, ефіри), так і газоподібні реагенти (водяна пара, зріджені гази), у відповідність із цим розрізняють крім рідинної й парову екстракцію. Найбільше часто застосовується екстрагування за допомогою рідких органічних розчинників: етиловий спирт, петролейний ефір, діетиловий ефір, вибір яких залежить від декількох факторів, у тому числі від чистоти, летючості й хімічної нейтральності розчинника. Апарати для рідинної екстракції (екстрактори) можуть бути з безперервним (колони) або східчастим (змішувачі-відстійники) контактом фаз.

Абсорбцією називають процес поглинання газу рідким поглиначем, у якому газ розчинний тією чи іншою мірою. Зворотний процес – виділення розчиненого газу з розчину – зветься десорбцією.

В абсорбційних процесах (абсорбція, десорбція) беруть участь дві фази – рідка та газова й відбувається перехід речовини з газової фази в рідку (при абсорбції) або, навпаки, з рідкої фази в газову (при десорбції). Таким чином, абсорбційні процеси є одним з видів процесів масопередачі. На практиці абсорбції

піддають здебільшого не окремі гази, а газові суміші, складові частини яких (одна або три) можуть поглинатися даним поглиначем у помітних кількостях. Ці складові частини називають абсорбуємими компонентами або просто компонентами, а складові частини, що не поглинаються, – інертним газом.

Рідка фаза складається з поглинача й абсорбуемого компонента. У багатьох випадках поглинач являє собою розчин активного компонента, що вступає в хімічну реакцію з абсорбуємим компонентом; при цьому речовина, у якій розчинений активний компонент, будемо називати розчинником.

Розрізняють фізичну абсорбцію й хемосорбцію. При фізичній абсорбції розчинення газу не супроводжується хімічною реакцією (або, принаймні, ця реакція не виявляє помітного впливу на процес). У цьому випадку над розчином існує більш-менш значний рівноважний тиск компонента й поглинання останнього відбувається лише доти, поки його парціальний тиск у газовій фазі вище рівноважного тиску над розчином. Повне вилучення компонента з газу при цьому можливо тільки при протитечії й подачі в абсорбер чистого поглинача, що не містить компонента.

При хемосорбції (абсорбція, супроводжувана хімічною реакцією) абсорбуємий компонент зв'язується в рідкій фазі у вигляді хімічної сполуки. При необоротній реакції рівноважний тиск компонента над розчином мізерно мало й можливо повне його поглинання. При оборотній реакції над розчином існує помітний тиск компонента, хоча й менше, чому при фізичній абсорбції.

Промислове проведення абсорбції може включати або не включати десорбцію. Якщо десорбцію не роблять, поглинач використовується однократно. При цьому в результаті абсорбції одержують готовий продукт, напівпродукт або, якщо абсорбція проводиться з метою санітарного очищення газів, відкидний розчин що зливається (після знешкодження) у каналізацію.

Комбінація абсорбції з десорбцією дозволяє багаторазово використовувати поглинач і виділяти абсорбуємий компонент у чистому виді. Для цього розчин після абсорбера направляють на десорбцію, де відбувається виділення компонента, а регенований (звільнений від компонента) розчин знову повертають на

абсорбцію. При такій схемі (круговий процес) поглинач не витрачається, якщо не вважати деяких його втрат, і увесь час циркулює через систему абсорбер – десорбер – абсорбер.

У деяких випадках (при наявності малоцінного поглинача) у процесі проведення десорбції відмовляються від багаторазового застосування поглинача. При цьому регенований у десорбері поглинач скидають у каналізацію, а в абсорбер подають свіжий поглинач.

Умови, сприятливі для десорбції, протилежні умовам, що сприяють абсорбції. Для здійснення десорбції над розчином повинне бути помітний тиск компонента, щоб він міг виділятися в газову фазу. Поглиначі, абсорбція в яких супроводжується незворотньою хімічною реакцією, не піддаються регенерації шляхом десорбції. Регенерацію таких поглиначів можна робити хімічним методом.

Області застосування абсорбційних процесів у хімічній і суміжних галузях промисловості досить великі. Деякі із цих областей зазначені нижче.

Одержання готового продукту шляхом поглинання газу рідиною. Прикладами можуть служити: абсорбція SO_3 у виробництві сірчаної кислоти; абсорбція HCl з одержанням соляної кислоти; абсорбція оксидів азоту водою (виробництво азотної кислоти) або лужними розчинами (одержання нітратів) і т.д. При цим абсорбція проводиться без наступної десорбції.

Поділ газових сумішей для виділення одного або декількох кошковних компонентів суміші. У цьому випадку застосовуваний поглинач повинен мати можливо більшу поглинальну здатність стосовно компонента, що вилучається, і можливо меншої стосовно інших складових частин газової суміші (вибіркова, або селективна, абсорбція). При цьому абсорбцію звичайно поєднують із десорбцією в круговому процесі. У якості прикладів можна привести абсорбцію бензолу з коксового газу, абсорбцію ацетилену з газів крекінгу або піролізу природного газу, абсорбцію бутадієну з контактного газу після розкладання етилового спирту й т.п.

Очищення газу від домішок шкідливих компонентів. Таке очищення здійснюється насамперед з метою видалення домішок, не припустимих при подальшій переробці газів (наприклад, очищення нафтових і коксових газів від H_2S ,

азотно-водневої суміші для синтезу аміаку від CO_2 і CO , сушка сірчаного газу у виробництві контактної сірчаної кислоти і т. ін. Крім того, роблять санітарне очищення газів, що відходять, що випускаються в атмосферу (наприклад, очищення топкових газів від SO_2 ; очищення від Cl_2 після конденсації рідкого хлору; очищення від фтористих з'єднань газів,

Слід зазначити, що для розподілу газових сумішей, очищення газів і вилучення кошовних компонентів поряд з абсорбцією застосовують і інші способи: адсорбцію, глибоке охолодження та ін. Вибір того або іншого способу визначається техніко-економічними міркуваннями. Звичайно абсорбція переважніше в тих випадках, коли не потрібне дуже повне вилучення компонента.

При абсорбційних процесах масообмін відбувається на поверхні зіткнення фаз. Тому *абсорбційні апарати* повинні мати розвинену поверхню зіткнення між газом і рідиною. Виходячи зі способу створення цієї поверхні *абсорбційні апарати* можна підрозділити на наступні групи: *поверхневі, барботажні і розпилюючі*.

Поверхневі абсорбери, у яких поверхнею контакту між фазами є дзеркало рідини (властиво поверхневі абсорбери) або поверхня поточної плівки рідини (плівкові абсорбери). До цієї ж групи ставляться насадкові абсорбери, у яких рідина стікає по поверхні завантаженої в абсорбер насадки з тіл різної форми (кільця, грудковий матеріал та ін.), і механічні плівкові абсорбери. Для поверхневих абсорберів поверхня контакту певною мірою визначається геометричною поверхнею елементів абсорбера (наприклад, насадки), хоча в багатьох випадках і не дорівнює їй.

Барботажні абсорбери, у яких поверхня контакту розвивається потоками газу, що розподіляється в рідині у вигляді пухирців і струмків. Такий рух газу (барботаж) здійснюється шляхом пропущення його через заповнений рідиною апарат (суцільний барботаж) або в апаратах колонного типу з різного типу тарілками. Подібний характер взаємодії газу й рідини спостерігається також у насадкових абсорберах із затопленою насадкою.

У цю же групу входять барботажні абсорбери з перемішуванням рідини механічними мішалками. У барботажних абсорберах поверхня контакту визначається гідродинамічним режимом (витратами газу та рідини).

Розпилюючі абсорбери, у яких поверхня контакту утворюється шляхом розпилення рідини в масі газу на дрібні краплі. Поверхня контакту визначається гідродинамічним режимом (витратою рідини). До цієї групи ставляться абсорбери, у яких розпилення рідини проводиться форсунками (форсуночні, або порожні, абсорбери), у струмі газу, що рухається з великою швидкістю (швидкісні прямооточні розпилюючі абсорбери), або обертовими механічними пристроями (механічні розпилюючі абсорбери).

При абсорбції здійснюється поглинання речовини всім обсягом абсорбенту.

При адсорбції - тільки поверхнею адсорбенту. Обидва ці процеси називаються **сорбцією**.

Та речовина, на поверхні якого йде адсорбція, називається **адсорбентом**, а речовина, яка адсорбується - **адсорбатом**. **Адсорбція** може йти на поверхні розподілу наступних фаз: газ - тверде тіло, розчин - тверде тіло, газ - розчин. Сили взаємодії адсорбенту й адсорбата, що визначають адсорбцію, різні, і звичайно розглядають два крайні випадки, коли адсорбція характеризується фізичними або хімічними взаємодіями: так звана *фізична* й *хімічна адсорбція*.

Одним з найбільш перспективних адсорбентів, які використовують для видалення з води домішок і забруднень, що обумовлюють погіршення органолептичних показників, є активоване вугілля. Застосування його забезпечує можливість усунення майже всіх присмаків і запахів води, значне поліпшення технологічних показників обробки води іншими реагентами й, нарешті, інтенсифікацію знезаражування в результаті сорбції найпростіших, бактерій і інших мікроорганізмів. За допомогою активованих вугіль крім речовин, що погіршують смак і запах води, віддаляються деякі гербіциди й інсектициди, віруси і т. ін. Обробка води активним вугіллем через універсальність дії є одним з найбільш перспективних методів дезодорації й знебарвлення води. Для обробки питної води використовують в основному деревинні активні вугілля: БАУ, КАД, ОУ, дозволене

застосування вугілля АГ-3. У нашій країні основні параметри сорбційної водопідготовки нормуються СНиП. Найчастіше при адсорбційному очищенні питної води, як і при очищенні стічних вод, використовується фільтрування через нерухливий шар сорбенту. У якості адсорбенту використовуються гранульовані й порошкоподібне активоване вугілля. Крім того, для цих цілей також використовують мінеральні адсорбенти, вуглецеві волокна, змішаний бетонітокрохмальний адсорбент, комбінований сорбент на основі супермікропористого вугілля і мікропористого вуглецевого тканого матеріалу, полімерні матеріали.

При фізичній адсорбції з розчинів на активованому вугіллі поглинаються в основному молекули розчинених органічних речовин. При хімічній адсорбції поглинаються іони.

5. МАСООБМІННІ АПАРАТИ

Масообмінні процеси проводять у спеціальних апаратах, які конструюють таким чином, щоб підвищити максимально інтенсивність міжфазного переносу. Очевидно, що інтенсивність процесів міжфазного переносу пов'язана з розвиненістю поверхні контакту фаз. Із цієї причини протягом усього історичного періоду розвитку хімічної технології зусилля хіміків-технологів були постійно спрямовані на винахід усіляких способів організації контакту фаз у системах з відносним рухом газів, рідин і диспергованих твердофазних матеріалів (системи газ-рідина, газ-тверде тіло, рідина-тверде тіло, рідина-рідина). Труднощі в досягненні високих питомих площ контакту фаз у проточних апаратах виникають у зв'язку зі швидким ростом міжфазного обміну імпульсом при підвищенні ступеня дисперсності фаз. В одних випадках це приводить до збільшення неоднорідності структури потоків, в інших (системи з нерухливим шаром твердофазного матеріалу) - до зростання втрат механічної енергії на прокачування газу або рідини через апарат.

В основу класифікації масообмінних апаратів покладено **принцип утворення міжфазної поверхні**: 1) *апарати з фіксованою поверхнею фазового контакту*; до цього типу ставляться насадкові та плівкові апарати, а також апарати (для сушіння, із псевдорозрідженням), у яких здійснюється взаємодія газу (рідини) із твердою фазою; 2) *апарати з поверхнею контакту, утвореною в процесі руху потоків*; серед апаратів цього типу найпоширеніші тарілчасті, для яких характерно дискретна взаємодія фаз по висоті апарата; до цього класу слід також віднести насадкові колони, що працюють у режимі емульгування фаз, і апарати, у яких здійснюється масообмін у системі рідина-рідина (екстракція); 3) *апарати із зовнішнім підведенням енергії - апарати з мішалками, пульсаційні апарати, вібраційні, роторні апарати та ін.*

За характером зміни складу фаз за висотою апарата розрізняють колони з *безперервною зміною* й колони зі *східчастою зміною* складу фаз. До першого типу ставляться насадкові, плівкові й деякі конструкції розпилюючих колон, до другого – тарілчасті колони. До апаратів з безперервним контактом фаз, як вказувалося вище, ставлять насадкові колони, поверхня фазового контакту в яких створюється дрібними тілами різної геометричної форми (рис. 5.1).

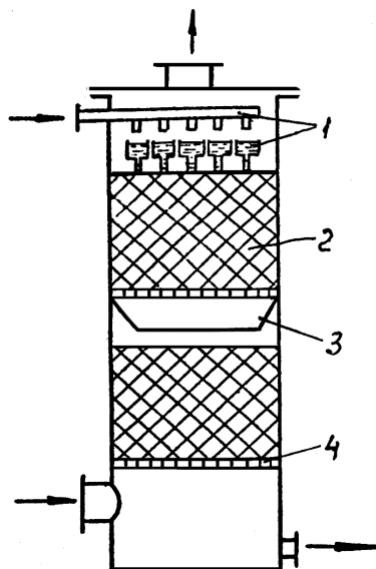


Рис. 5.1 - Схема насадкової колони:

1 – розподільний пристрій; 2 – насадка; 3 – перерозподільний пристрій; 4 – опорні грати

Найближчі й віддалені перспективи хімічної технології, зокрема технології водопідготовки, пов'язані з розвитком масообмінних процесів і апаратів, оскільки це означає зниження необхідних обсягів апаратури й кількостей робочих речовин, що перебувають в активних зонах апаратів, що, в свою чергу, зменшує питомі витрати конструкційних і функціональних матеріалів, а також потенційну небезпеку можливих виробничих аварій. Крім того, ефективність захисту навколишнього середовища від газових викидів і промислового очищення вод визначається успіхами каталізу й рівною мірою ефективністю масообмінних процесів, таких, як абсорбція, екстракція, адсорбція й ін. Найбільш перспективні шляхи інтенсифікації масообмінних процесів - використання явищ самоорганізації на міжфазній поверхні (наприклад, у результаті виникнення локальних градієнтів поверхневого натягу), організована нестационарність масопередачі, вплив пульсацій і вібрацій, звукових і ультразвукових коливань, електричних і магнітних полів, розробка нових гідродинамічних режимів і спрямоване сполучення хімічних і масообмінних процесів.

5.1 Апаратурне оформлення адсорбційних процесів

Можна виділити три типи апаратів, що принципово різняться за умовами контакту адсорбенту і води, що очищається:

- **із щільним шаром адсорбенту;**
- **із псевдорозрідженим шаром;**
- **із примусовим перемішуванням.**

У свою чергу, апарати із щільним шаром адсорбенту підрозділяються на апарати з *нерухливим завантаженням* і апарати із *завантаженням, що рухається*, через яке вода рухається або зі *спадним* потоком, зі швидкістю до 20 м/год або з *висхідним* потоком, зі швидкістю до 12 м/год. У таких апаратах застосовується адсорбент із дисперсійним составом 0,8 – 5 мм.

В адсорбери із псевдорозрідженим шаром адсорбенту розширення завантаження здійснюється не менш чим на 50% висхідним потоком води зі швидкістю 10 – 40 м/год. У таких апаратах застосовується адсорбент з дисперсійним складом 0,25- 2,5 мм.

В адсорберах із примусовим перемішуванням застосовується активне вугілля або інший адсорбент фракцією 0,05 – 0,5 мм.

Інші типи адсорбційних апаратів за умовами масообміну між рідиною й адсорбентом можна розглядати як модифікацію зазначених трьох.

Адсорбери із щільним шаром адсорбенту можуть застосовуватися для очищення води з будь-якою витратою, з різними хімічними забрудненнями практично будь-яких концентрацій. Вони можуть розміщуватися паралельно або послідовно.

Адсорбери з нерухливим гранульованим завантаженням виконуються у вигляді металевих колон або залізобетонних резервуарів. Можливе застосування сорбционных вугільних фільтрів для очищення води на ТЕЦ. ФСУ - фільтри сорбционные вугільні діаметром 2; 2,6; 3; 3,4 м, розрахованими на робочий тиск до 6 атм: ФСУ-2,0-6; ФСУ-2,6-6; ФСУ-3,0-6; ФСУ-3,4-6. Вони представляють однокамерні циліндричні апарати з листової сталі із привареними еліптичними штампованими днищами. До нижнього днища приварено три опори для установки адсорбера на фундамент. У центрі верхнього й нижнього днища приварені патрубки для підведення й відводу води. До них зовні приєднуються трубопроводи, розташовані по фронту адсорбера, а усередині – розподільні пристрої, верхнє й нижнє.

Корпус вугільного фільтра постачено двома лазами – верхнім еліптичним розміром 420*320 мм і нижнім круглим діаметром 600 мм. На рівні нижнього розподільного пристрою до корпуса фільтра приварений штуцер для гідравлічного вивантаження відпрацьованого вугілля. При загальній висоті фільтра 5- 5,7 м висота завантаження становить 2,5 м.

В якості адсорберів можуть бути використані іонообмінні фільтри. Ці фільтри також розраховані на робочий тиск до 0,6 МПа, але можуть працювати й у безнапірному режимі. Корпус і труби фільтрів виготовляють з вуглецевої сталі. Внутрішні поверхні захищені коррозійностійким покриттями. Розподільні пристрої виготовляються з нержавіючої сталі й поліетилену.

6 РОЗРАХУНОК АДСОРБЕРІВ

Процеси адсорбції не відрізняються по своєму механізму від інших процесів масопередачі за участю твердої фази й характеризуються тими ж закономірностями.

Визначення діаметра адсорбера. Для визначення діаметра адсорбера спочатку визначають фіктивну швидкість w_0 парогазової суміші (або розчину). Оптимальне значення w_0 знаходять із врахуванням того, що зі збільшенням w_0 швидкість адсорбції зростає (якщо процес лімітується швидкістю зовнішньої дифузії), але одночасно з цим збільшуються витрати енергії на переміщення потоку газу (або розчину) через шар адсорбенту. Знаючи фіктивну швидкість w_0 , з рівняння витрати знаходимо діаметр апарата

$$D = \sqrt{\frac{V_{cm}}{0,785w_0}}, \quad (6.1)$$

де V_{cm} – об'ємна витрата парогазової суміші або розчину, м³/с.

6.1 Визначення тривалості процесу адсорбції (апарати із щільним шаром)

У періодичному процесі сорбції з нерухомим шаром відбувається зміна концентрацій у часі й за висотою шару, як у твердій, так і в рідкій фазі. Як правило, спочатку насичуються верхні шари сорбенту, втрачаючи при цьому свою поглинальну здатність. Ступінь насичення цих лобових ділянок поступово зростає, концентрація в сорбенті з часом стає ближче до рівноважної a_p . Далі насичуються наступні нижче розташовані шари. Таким чином, процес поглинання поступово зрушується в нижню частину фільтра, а через верхній шар виснаженого сорбенту вода проходить майже без змін хімічного складу.

У деякий момент часу τ_ϕ перший шар іоніту у верхньому перетині, насичений до концентрації a^p , відповідно рівновазі з концентрацією надходячої рідини $C_{нач}$. Отже, в момент τ_ϕ утворювалася початкова ділянка шару довжиною l_0 з характерним поступовим зниженням (зверху вниз) концентрації в сорбенті, від a^p до 0. Ділянка довжиною l_0 називається *працюючим шаром або зоною реакції (масопередачі)* у якому відбувається практично повне поглинання адсорбованої

речовини. Працюючий шар l_0 переміщається з незмінним розподілом у ньому концентрації речовини, що поглинається. Характерний час τ_ϕ називається *часом формування фронту сорбції*, а переміщення концентраційних кривих являє собою *концентраційну хвилю або фронт сорбції*. Ділянка, що рухається вниз, довжиною l_0 являє собою фронт сорбції. Переміщення концентрацій відбувається в режимі паралельного переносу, коли ізотерма опукла. Більшість процесів сорбції проводиться при опуклій ізотермі. Тому зону реакції будемо вважати незмінною.

Процес сорбції в апараті з нерухомим шаром розділяється на два періоди:

- 1) період формування зони масопередачі (формування сорбційного фронту);
- 2) період паралельного переносу. Цей період починається з моменту τ_ϕ .

Розрахунки сорбційних процесів у нерухомому шарі полягають у визначенні часу, протягом якого шар заданої довжини здатний поглинати речовину з потоку рідини так, щоб концентрація на виході із шару не перевищувала заданої величини (до проскакування). Залежність часу сорбції τ від висоти шару сорбенту L подана на рис. 6.1

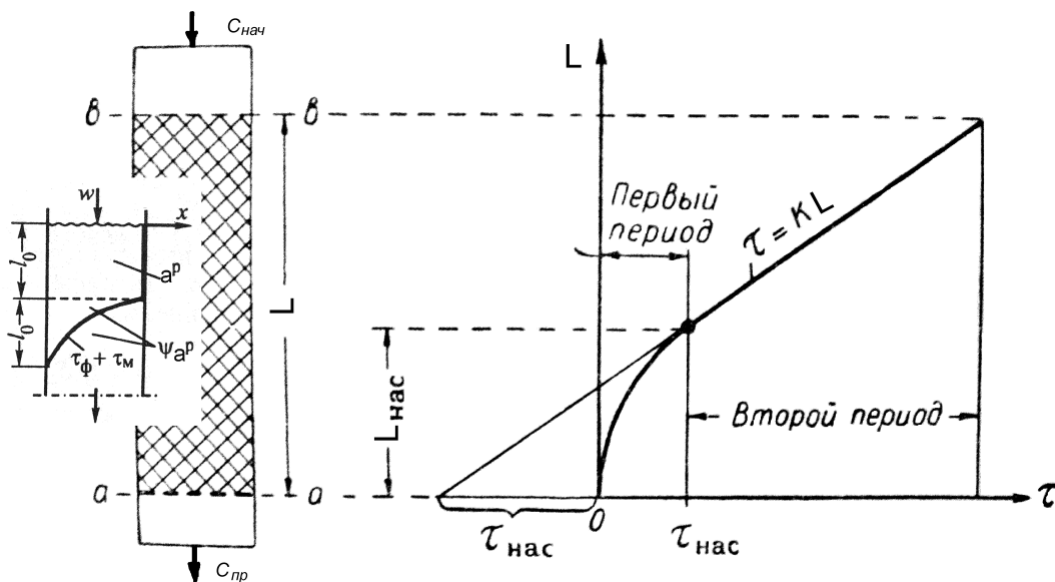


Рис.6.1 – Схема процесу сорбції і залежність часу сорбції τ від довжини шару сорбенту L .

У завершальний момент процесу сорбції шар сорбенту можна розділити на дві ділянки: на основний (верхній) довжиною $L-l_0$, де концентрація адсорбата a^p відповідає практично повному насиченню (рівноважна з потоком вихідної

концентрації C_n), і на ділянку довжиною l_0 , насичення якого неповне. Для визначення довжини невикористаного шару сорбенту необхідно знати середній ступінь насичення – ψ робочої зони показаної на рис. 6.1.

Розглянута вище модель процесу періодичної адсорбції називається моделлю пошарової (фронтальної) обробки шару адсорбенту. Вона була вперше запропонована Н.А.Шиловим зі співробітниками стосовно до умов роботи протигазів. Модель застосовна тільки для тих систем, для яких ізотерма адсорбції є опуклою стосовно осі абсцис. Н.А. Шиловим було отримано емпіричне рівняння для режиму паралельного переносу фронту адсорбції з постійною швидкістю, м/с, рис. 6.2. Згідно із цим рівнянням час захисної дії шару адсорбенту висотою L (м) становить,

$$\tau = kL - \tau_0, \quad (6.2)$$

де k – коефіцієнт захисної дії шару сорбенту довжиною 1 см (м);

L – довжина шару сорбенту (висота), м;

τ_0 – втрата часу захисної дії шару, год.

Коефіцієнт k можна знайти через співвідношення

$$k = 1/u, \quad (6.3)$$

де: u – швидкість руху стаціонарного фронту, м/год.

Вона може бути визначена по формулі Вільсона

$$u = \frac{w}{\epsilon_0 \left(1 + \frac{a_p^0}{C_0} \right)}, \quad (6.4)$$

де a_p^0 – кількість адсорбованого речовини адсорбентом г/л;

C_0 – початкова концентрація речовини, що поглинається, у воді, г/л;

w – лінійна швидкість руху рідини, м/год.

ϵ_0 – порозність шару сорбенту.

Для визначення втрати часу захисної дії τ_0 розглянемо рис. 6.2. Час масопередачі τ_m – являє собою час, за який фронт сорбції проходить зі швидкістю u ділянку шару довжиною l_0 . На основі цих величин формується кінетична

величина вхідна в рівняння Шилова, яка називається загубленим часом захисної дії.

$$\tau_0 = \tau_m(1 - \psi) \quad (6.5)$$

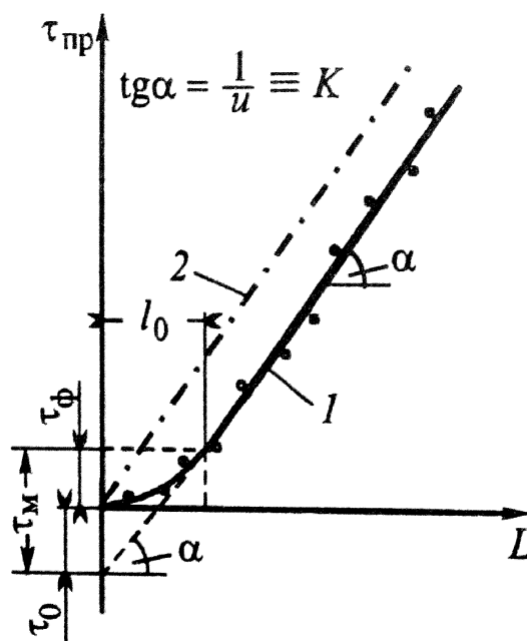


Рис. 6.2 – Графічна інтерпретація формули Шилова

Очевидно, що τ_0 враховує вплив кінетики в зоні масопередачі й залежить від величини ψ – ступеня насичення робочої зони. Для визначення величини ψ запропоновані формули

$$\Psi \approx \frac{1}{n_x}; \quad \Psi \approx 1 / \ln \left(\frac{C_0}{C_{np}} \right) \quad (6.6)$$

де n_{0x} – число одиниць переносу;

C_{np} – проскокова концентрація на виході з апарата.

6.2 Адсорбери безперервної дії із псевдорозрідженим шаром адсорбенту

У псевдорозрідженому шарі зернистий адсорбент інтенсивно перемішується, тому всі частки адсорбенту практично однаково насичені, що розподіляється компонентом у повному обсязі шару. При цьому вважають, що

газовий (рідинний) потік рухається через шар у режимі ідеального витиснення, а твердий адсорбент у режимі ідеального змішання.

Визначення діаметра апарата із псевдорозрідженим шаром адсорбенту роблять за рівнянням 6.1. Вхідну в це рівняння фіктивну швидкість газової (рідинної) суміші розраховують, як швидкість псевдорозрідження при порозности шару – $0,5 \div 0,65$.

Критична швидкість псевдооживлення визначається за формулою:

$$v_k = \frac{R'_{e\vartheta} \cdot \gamma \cdot a_0 \cdot (1 - \varepsilon)}{4} \quad (6.7)$$

де $R'_{e\vartheta} = \frac{Ar_s}{54 \cdot k}$ - ефективний критерій Рейнольдса.

Тоді ефективний критерій Архімеда Ar_s визначається за формулою:

$$Ar_s = \frac{g}{\gamma^2} \left(\frac{6}{a_0} \right)^3 \cdot \frac{\rho_u - \rho}{\rho} \cdot (1 - \rho_i) \cdot \frac{\varepsilon^2}{(1 - \varepsilon)^2}, \quad (6.8)$$

де ρ_u і ρ - відповідно дійсна щільність частки й середовища; ρ_i - пористість зерна; ε - порозність псевдорозрідженого шару; γ - коефіцієнт кінетичної в'язкості; a_0 - питома поверхня зерен шару; g - прискорення вільного падіння.

Мінімальну витрата адсорбенту в односекційному апараті визначають за рівнянням

$$L_{\min} = G \frac{\bar{y}_H - \bar{y}_K}{\bar{x}_{y_H}^* - \bar{x}_H}, \quad (6.9)$$

де $x_{y_H}^*$ - концентрація компонента, що розподіляється в адсорбенті, кг/кг, рівноважна концентрації в газі (або рідині) на вході в адсорбційний апарат y_H , кг/кг.

Дійсна витрата адсорбенту, як для односекційних, так і для багатосекційних апаратів приймають в 1,1 – 1,3 рази більше мінімального.

Висоту шару адсорбенту в односекційному апараті визначають із основного рівняння масопередачі, при цьому враховують, що рух газоподібної (рідкої) фази відповідає режиму ідеального витиснення, а твердої – режиму ідеального змішання

$$-G_V dy = K_y (y - y_K^*) S dH, \quad (6.10)$$

де – G_V об'ємна витрата газоподібної або рідкої фази, $\text{м}^3/\text{с}$; K_y – об'ємний коефіцієнт масопередачі по газоподібній або рідкій фазі, $\text{кг}/(\text{м}^3/\text{с} \cdot \text{м}^2/\text{м}^3)$; y – поточна концентрація компонента, що розподіляється, у газоподібній або рідкій фазі, $\text{кг}/\text{м}^3$; S – площа поперечного перерізу, м^2 .

Зі співвідношення (6.10) одержують рівняння, що зв'язує висоту H псевдорозрідженого шару адсорбенту та зміну концентрації в газовому або рідкому потоці

$$H = \frac{G_V}{K_{yV}} \ln \frac{y_H - y_{x_K}^*}{y_K - y_{x_K}^*} \quad (6.11)$$

У випадку багатосекційних адсорберів із псевдорозрідженим шаром, рис. 6.3, розрахунок висоти шару адсорбенту також ведуть за основному рівнянні масопередачі,

$$H = \frac{G_V}{K_{yV} S} \cdot \frac{y_H - y_K}{\Delta y_{cp}} = \frac{G_V}{K_{yV} S} \cdot n_{oy} \quad (6.12)$$

де n_{oy} – число одиниць переносу по газоподібній або рідкій фазі.

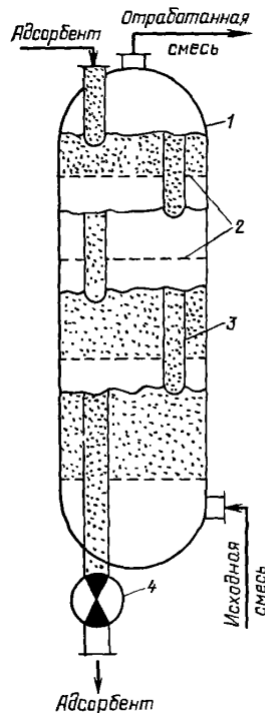


Рис.6.3 - Багатоступінчастий адсорбер із псевдорозрідженим шаром:
1 – корпус; 2-розподільні ґрати; 3 – переточна труба; затвор-регулятор

7 АДСОРБЦІЯ В АПАРАТАХ З ПЕРЕМІШУВАННЯМ

7.1 Принципові схеми взаємодії води й адсорбенту

Залежно від напрямку відносного руху фаз ці схеми можна класифікувати в такий спосіб:

1. прямоточні;
2. з перехресним рухом;
3. протиточні (схеми, за якими вода і адсорбент рухаються у протилежних напрямках).

Принципові схеми



Рис. 7.1 - Одноступенева прямоточна установка

Q, q – витрати відповідно води й адсорбенту, $\text{м}^3/\text{год}$, $\text{кг}/\text{год}$; C_0, a_0 – початкова (вихідна) концентрації компонента, що вилучається, у воді й АВ, $\text{мг}/\text{дм}^3$, $\text{мг}/\text{г}$;
 C_k, a_k – кінцеві концентрації речовини, що вилучається, у воді й АВ, $\text{мг}/\text{дм}^3$, $\text{мг}/\text{г}$.

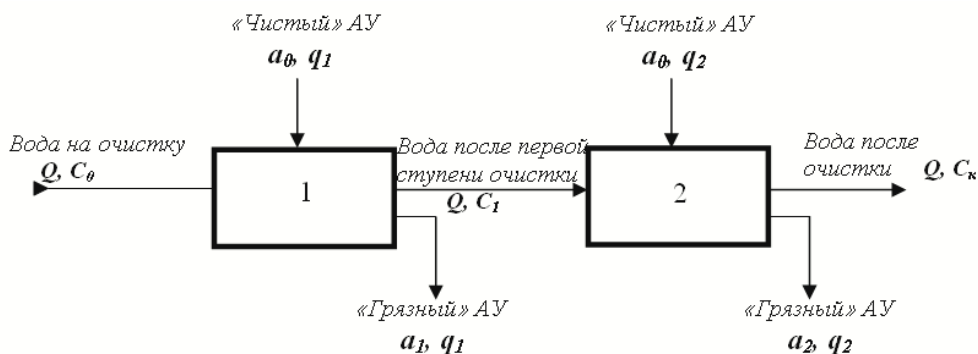


Рис. 7.2- Двоступенева установка з перехресним рухом фаз:
 q_1, q_2 – витрати адсорбенту на першому і другому ступені

$C_0 > C_1 > C_k \text{ мг}/\text{дм}^3$, при цьому витрата води $Q, \text{м}^3/\text{год}$, не змінюється (постійна);

$a_1 > a_2 > a_0$ мг/г, при цьому сумарна витрата адсорбенту: $q_{перекр.} = q_1 + q_2$, кг/год.

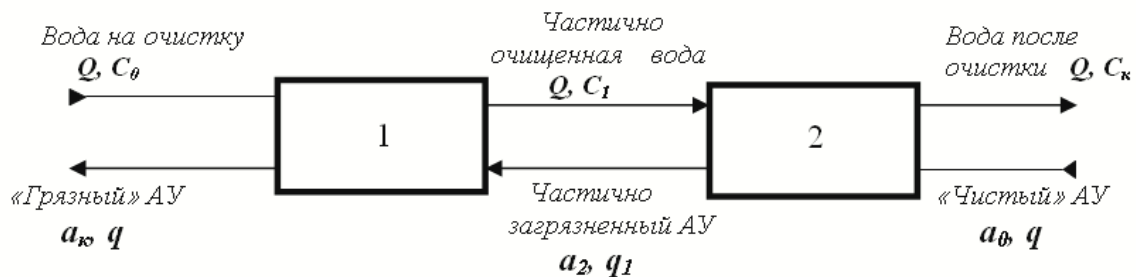


Рис. 7.3. – Двоступенева установка з рухом води і вугілля у протилежних напрямках:

1 - перший ступінь очищення; 2 - другий ступінь очищення

$C_0 > C_1 > C_k$ мг/дм³, при цьому витрата води Q , м³/год, не змінюється;

$a_k > a_2 > a_0$ мг/г, при цьому витрата адсорбенту q не змінюється, кг/год.

7.2 Визначення дози АВ для сорбційних установок з прямим рухом вугілля і води

У таких умовах взаємодіючі фази рухаються в одному напрямку, і по шляху їхнього руху відбувається адсорбція. Концентрація органічних (забруднюючих) речовин у воді буде зменшуватися від C_0 до C_k , а в адсорбенті збільшуватися від a_0 до a_k .

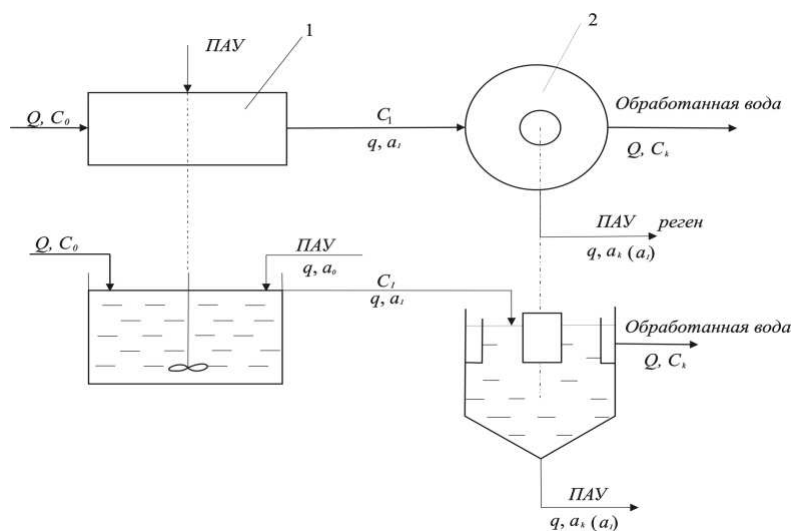


Рис. 7.4- Схема одноступінчастої проточної установки:

1 – апарат з перемішуванням; 2 – відстійник

За законом збереження маси зберігається баланс речовини. Рівняння матеріального балансу для процесу адсорбції з прямим рухом фаз:

$$Q \cdot C_0 + q \cdot a_0 = Q \cdot C_k + q \cdot a_k \quad (7.1)$$

$$Q \cdot (C_0 - C_k) = q \cdot (a_k - a_0)$$

$$\frac{C_0 - C_k}{a_k - a_0} = \frac{q}{Q} \quad (7.2)$$

На вході сорбент не містить забруднюючих речовин, що вилучаються із води, тому: $a_0 = 0$, $a_k = K \cdot C_k$. Таким чином, дозу активованого вугілля для одноступеневої прямооточної установки визначаємо за формулою

$$D = \frac{C_0 - C_k}{K \cdot C_k}, \text{ з/дм}^3, \quad (7.3)$$

Визначення дози графічним способом. Для цього необхідно скористатися побудованою ізотермою і робочою лінією за вихідними даними (рис.7.5).

$$D = \frac{C_0 - C_k}{K \cdot C_k} = \text{ctg } \alpha \text{ з/дм}^3 \quad (7.4)$$

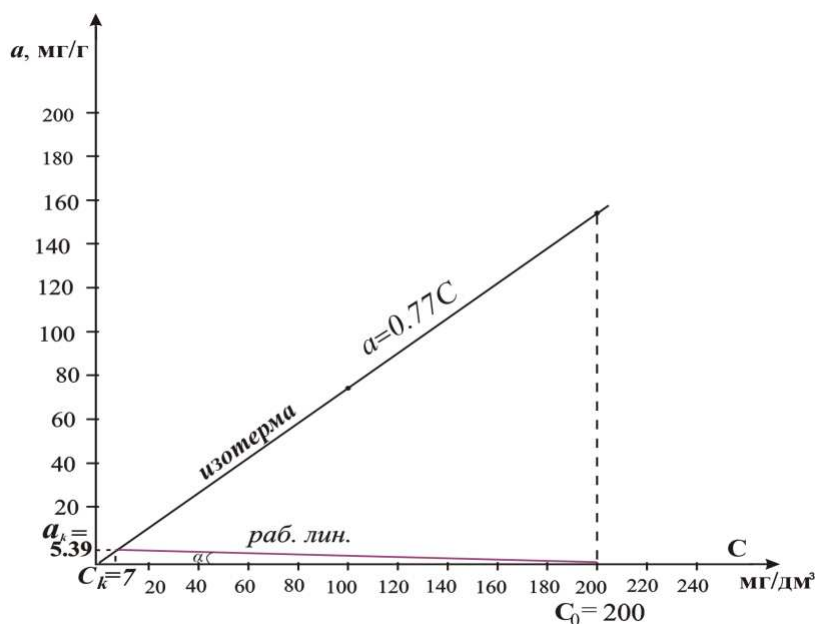


Рис. 7.5. –Ізотерма і робоча лінія одноступеневої установки з прямим рухом фаз

Істотним недоліком прямооточних схем очищення води є висока витрата сорбенту, величина якого залежить від залишкової рівноважної концентрації речовини у воді на виході з апарату, отже чим нижче припустима концентрація

речовини в обробленій воді, тим менше величина питомої адсорбції і більше доза активованого вугілля.

7.3 Установа з перехресним рухом води і вугілля

У такій установці вода послідовно проходить через два ступеня очищення. На кожний ступінь подається чисте АВ в рівних кількостях. Міра насичення сорбенту на виході з першого і другого ступеня різна, тому що залежить від концентрації забруднюючій речовини у воді. На першому ступені подається вода з вихідною кількістю речовин. Вихідна вода з першого ступеня (після очищення) містить менше органічних забруднень у порівнянні з вихідною водою, що подається на другий ступінь, де контактує з чистим АВ і остаточно очищується. Адсорбент після кожного ступеня очищення відокремлюється від води у відстійнику, після чого відправляється на регенерацію. Адсорбційна ємкість активованого вугілля найбільш повно використовується у першому (по руху води) адсорбері.

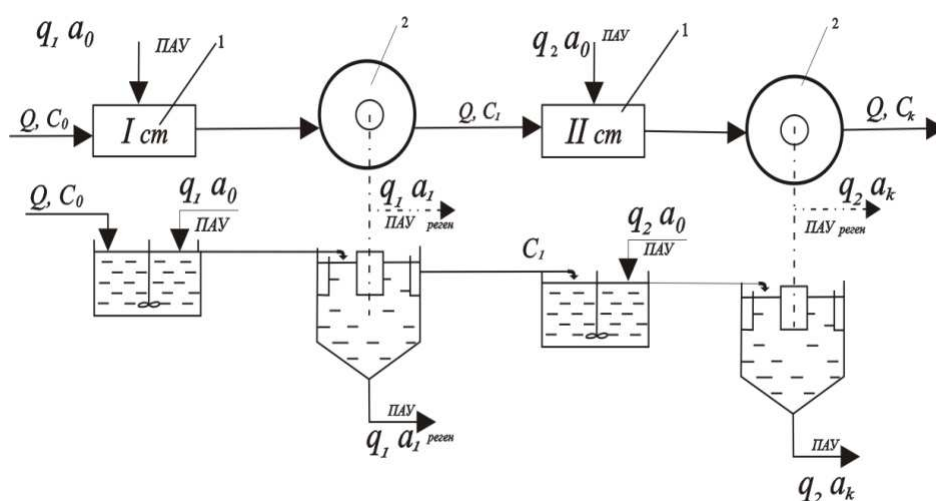


Рис. 7. 6 – Схема двоступеневого очищення з перехресним рухом активованого вугілля і води: 1 – апарат з перемішуванням; 2 – відстійник

Визначаємо дозу АВ, поданого на установку, вважаючи (умовно), що на кожний ступінь подаються однакові кількості активованого вугілля, тобто $q_1 = q_2$, кг/год:

$$D_1 = \frac{q_1}{Q}, \quad D_2 = \frac{q_2}{Q}, \quad (7.5)$$

$$D_1 = D_2 \quad (7.6)$$

Тоді загальна витрата вугілля буде $q = q_1 + q_2$, а загальна доза: $D = D_1 + D_2$.

Матеріальний баланс на кожному ступені:

$$\text{1-й ступінь: } Q \cdot C_0 + q_1 \cdot a_0 = Q \cdot C_1 + q_1 \cdot a_1 \quad (7.7)$$

$$D_1 = \frac{q_1}{Q} = \frac{(C_0 - C_1)}{a_1} = \frac{(C_0 - C_1)}{K \cdot C_1} \quad (7.8)$$

$$\text{2-й ступінь: } Q \cdot C_1 + q_2 \cdot a_0 = Q \cdot C_k + q_2 \cdot a_k \quad (7.9)$$

$$D_2 = \frac{q_2}{Q} = \frac{(C_1 - C_k)}{a_k} = \frac{(C_1 - C_k)}{K \cdot C_k} \quad (7.10)$$

Графічний спосіб. На рис. 7.7 зображена лінія рівноваги (ізотерма) і робочі лінії для двоступеневої установки з перехресним рухом активованого вугілля і води. Нахил робочих ліній визначається $\text{ctg} \alpha_1$ і $\text{ctg} \alpha_2$. Дози вугілля, які подають на кожний ступінь очищення, рівні, тому:

$$D_1 = D_2, \quad D_1 = \frac{q_1}{Q}, \quad D_2 = \frac{q_2}{Q}, \quad D_1 = \text{ctg} \alpha_1, \quad D_2 = \text{ctg} \alpha_2.$$

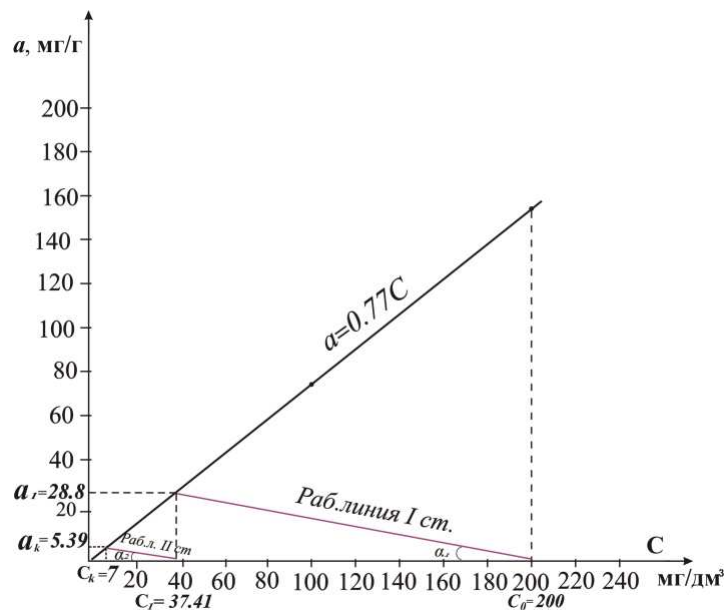


Рис. 7.7 – Ізотерма і робоча лінія для двоступеневої схеми очищення з перехресним рухом активованого вугілля і води

7.4 Установка з рухом води і вугілля у протилежних напрямках

Сорбент, насичений речовиною до стану рівноваги в розчині з однією концентрацією, може поглинати ще деяку кількість речовини, якщо його помістити в більш концентрований розчин тієї ж речовини.

Принцип роботи установки полягає в тому, що свіже АВ подається в апарат з мішалкою на останній ступінь очищення. Туди ж надходить вода з відстійника передостаннього ступеня. Свіже АВ вступає у контакт з водою, що пройшла часткове очищення, і дочищає воду до потрібної концентрації (кінцевої). Потім АВ і очищена вода надходять у відстійник останнього ступеня, де відбувається розділення води і вугілля. АВ у вигляді концентрованої пульпи подається з відстійника останнього ступеня у апарат з мішалкою передостаннього ступеня, де так само поглинає забруднення у результаті контакту з водою. Відділення АВ від води здійснюється у відстійнику передостаннього ступеня, звідки прояснена вода надходить в апарати з мішалками кінцевої ступені, а АВ подається у апарат з мішалкою першого ступеня.

Таким чином, вода, що очищується, проходить послідовно всі ступені, а АВ рухається у зворотному напрямку (щодо руху води), досягаючи при виході з відстійника першого ступеня високого рівня насичення. Відпрацьоване АВ подається на регенерацію.

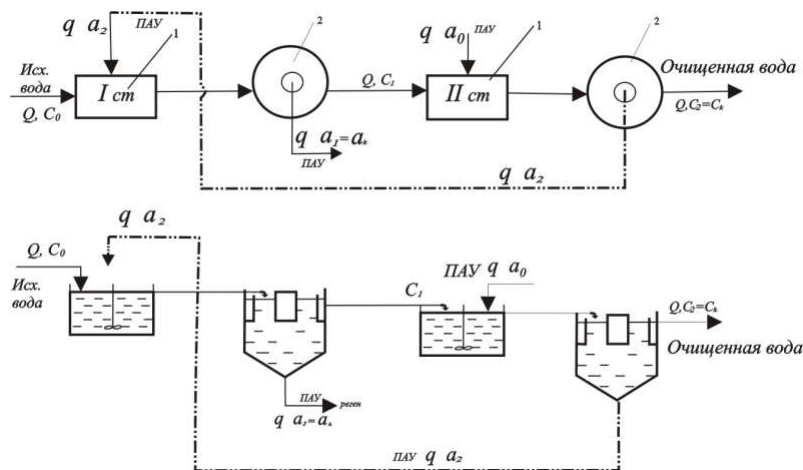


Рис. 7.8– Схема очищення двоступеневої установки з рухом води і вугілля у протилежних напрямках

Визначення дози АВ графічно зображено на рис. 7.9.

$$D_1 = \operatorname{ctg} \alpha_1; D_2 = \operatorname{ctg} \alpha_2; D = \operatorname{ctg} \alpha; \quad (7.11)$$

$$D_1 = \frac{q}{Q}; D_2 = \frac{q}{Q}; D = \frac{q}{Q}; \quad (7.12)$$

$$D_1 = D_2 = D. \quad (7.13)$$

Будують робочу лінію для всієї установки. Між робочою лінією та ізотермою вписують дві ступені. Починають з C_k і т.д.

На рис. 7.9 визначають $\operatorname{ctg} \alpha_1$; $\operatorname{ctg} \alpha_2$; $\operatorname{ctg} \alpha$:

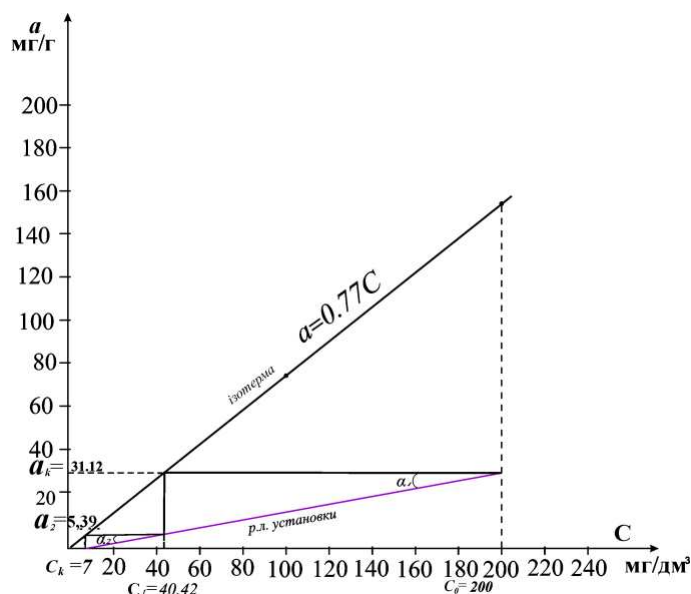


Рис. 7.9 – Ізотерма і робоча лінія для двоступеневої установки з рухом води і вугілля у протилежних напрямках

8 ПРОЦЕСИ ІОНООБМІНУ

Іонообмінні процеси – це процеси взаємодії розчинів електролітів із твердими іонами, що володіють здатністю обмінювати свої іони на іони, що перебувають у розчині.

У промисловості іонообмінні процеси одержали велике поширення. Зокрема, шляхом іонного обміну роблять зм'якшення води на теплових електростанціях. Іонообмінні процеси використовують у виробництві ряду харчових продуктів, для вловлювання й концентрування кошовних металів з розведених розчинів, для очищення стічних вод і т.д.

Матеріали, здатні до обміну іонами, одержали назву *іонітів*. Існують іоніти мінерального походження (алюмосилікати, гідрат окису алюмінію, фосфат цирконію й ін.) і органічні (найчастіше полімери).

У промисловості переважно застосовують синтетичні іонообмінні смоли. Вони складаються із просторової сітки (матриці) вуглецевих ланцюгів з фіксованими активними іонообмінними групами, що надають полімеру гідрофільність. Тому що ланцюжка макромолекул «зшиті» один з одним у просторову сітку, то розчинник викликає набрякання іонообмінної смоли, ступінь якої залежить від структури полімеру, типу й концентрації активних груп, а також состава розчину. По типу активних груп (кислі або основні) у складі іонітів, останні підрозділяються на катіоніти й аніоніти. Перші обмінюються з розчином електроліту рухливими катіонами, другі – рухливими аніонами. Іоніти, що містять одночасно кислі й основні групи, називаються *амфолітами*. Обмін іонів в іонітах відбувається в еквівалентних кількостях і оборотний, тому процес обміну іонів між розчином електроліту й твердою фазою можна записати як звичайну хімічну реакцію.

Процес іонного обміну, в основі якого в загальному випадку лежить досить проста хімічна реакція обміну, у дійсності є складним багатостадійним некаталітичним процесом, що протікають у гетерогенній системі тверде тіло – рідина. У теорії іонного обміну прийнято розглядати три стадії обміну іонів:

- 1) доставку іона на поверхню іоніту;
- 2) проникнення іона усередину зерна іоніту;
- 3) хімічна взаємодія іона з функціональною групою іоніту.

Усі перераховані стадії переміщення іонів, що обмінюються, протікають одночасно, але швидкості їх плину різні. Установлене, що при роботі з розведеними розчинами процес лімітується дифузією в розчині (зовнішньодифузійна кінетика), а при роботі з порівняно концентрованими розчинами – дифузією в зерно (внутрішньодифузійна кінетика). На дифузію впливають: хімічна реакція між протиіонами, коіонами, фіксованими групами; електродифузійний перенос;

процеси набрякання або стиснення зерен іоніту в ході обміну: структурні зміни іоніту при переході з однієї іонної форми в іншу.

Обмін катіонів записується рівнянням

$$R_k M_1 + M_2^+ = R_k M_2 + M_1^+ \quad (8.1)$$

де R_k – катіоніт; M_1^+ – обмінюваний катіон;

M_2^+ – катіон, що віддається з розчину.

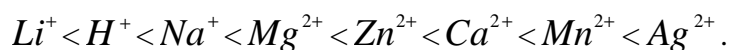
Аніонний обмін описується рівнянням

$$Ra A_1 + A_2^- = Ra A_2 + A_1^-, \quad (8.2)$$

де Ra – аніоніт; A_1^- – обмінюваний аніон;

A_2^- – аніон, що віддається з розчину.

Катіоніти створюють кислий характер середовища й обмінюються з нею позитивно зарядженими протиіонами. По здатності до обміну їх можна розташувати в такий ряд:



Аніоніти створюють основний характер середовища. Протиіони по їхній здатності до обміну розташовуються в наступний ряд:



Обмінна ємкість іонітів складається з ємкості їх активних груп і виражається в міліеквівалентах поглинених іонів на 1 г (або одиниці об'єму) іоніту; вона досягає $6 \div 10$ мэкв/г. На практиці повна об'ємна ємкість рідко досягається. В інженерних розрахунках оперують ємкістю, обумовленої дослідним шляхом. Рівновага при іонному обміні звичайно зображується графічно у вигляді ізотерми рівноваги. Ізотерма рівноваги дає можливість судити про рівноважну обмінну ємкість іоніту, про його селективність, крім того вона дозволяє визначити рушійну силу процесу. На рівновагу впливають природа іоніту й поглинених іонів, температура й рН розчину електроліту.

У випадку іонної сорбції двох іонів з різними зарядами іоніт переважно поглинає іон з найбільшим зарядом. Якщо в навколишній іоніт розчин додають

більш активні іони, то відбувається витиснення менш активних іонів з його поверхні.

Температура подвійно впливає на процес іонного обміну. З одного боку, з підвищенням температури збільшується швидкість іонного обміну, з іншої сторони підвищення температури веде до зменшення ємкості й вибірконості іонітів. Гранична температура процесу визначається термічною стійкістю іонітів. Для звичайних іонообмінних смол гранична температура процесу не повинна перевищувати 80 - 100° С.

Вплив рН розчину на рівновагу залежить від природи іонітів: зі збільшенням рН ємкість катіонітів збільшується, а для аніонітів – зменшується. Матеріальні баланси іонообмінних процесів виражаються рівняннями, загальними для всіх масообмінних процесів.

Швидкість процесу іонообміну залежить від швидкостей окремих його стадій: дифузії іона B^+ у розчині до поверхні іоніту й усередині його, хімічної реакції подвійного обміну, дифузії заміщеного іона A^+ усередині іоніту до поверхні й від поверхні іоніту в розчин. Визначальною стадією звичайно є швидкість дифузії усередині зерна іоніту.

Незважаючи на складну сукупність явищ, що беруть участь в іонообміні, кінетика процесу в технічних розрахунках приймається в спрощеному виді. Припускають, що швидкість хімічної реакції значно вище, чим швидкості інших стадій. Це дозволяє визначити стадію дифузії компонента, що розподіляється, усередині зерна іоніту. Іоніти випускаються у вигляді порошків, зерен, гранул, волокон, плівок і т.п.

Схеми іонообмінних процесів принципово не відрізняються від схем фізичної адсорбції. Звичайно цикл іонообмінного процесу включає наступні стадії: 1– сорбцію іонів з розчину; 2– відмивання іоніту від вихідного розчину; 3 – регенерацію іоніту; 4 – відмивання іоніту від, що регенерує розчину.

Для регенерації іонітів використовують слабкі розчини кислот або лугів. Регенерація катіонів відбувається за рахунок обробки розчинами кислот, наприклад

5%- ним розчином HCl. Регенерація аніонітів здійснюється розчинами лугів, наприклад 5%-ним розчином NaOH.

Іонообмінні апарати подібні адсорбційним. Іонообмінні апарати можна класифікувати в такий спосіб: періодично діючі апарати з нерухомим і з псевдорозрідженим шаром іоніту; безперервно діючі апарати, які діляться на апарати із шаром іоніту, що рухається, й східчасті, із псевдорозрідженим шаром іоніту на ступенях (тарілках).

Розрахунки процесів і апаратів іонного обміну виконують так само, як і розрахунки процесів адсорбції.

9 МАСООБМІН ЧЕРЕЗ НАПІВПРОНИКНІ ПЕРЕГОРОДКИ (МЕМБРАНИ). ПРОЦЕСИ МЕМБРАННОГО ПОДІЛУ СУМІШЕЙ

9.1 Фізична сутність процесу

Процесами мембранного розподілу сумішей, або мембранними процесами називають поділ сумішей за допомогою напівнепроникних мембран.

Природа за мільйони років еволюції живих організмів виробила найбільш доцільний метод поділу з використанням напівпроникних мембран. Учені довго прагнули пізнати й повернути на користь людини чудові властивості біологічних мембран – пропускати одні речовини й затримувати інші. Однак ідея застосування напівпроникних мембран для технологічних цілей стала реальною лише порівняно недавно у зв'язку з розвитком наших знань про природу й структуру речовин, а також новими досягненнями в різних галузях науки й, насамперед, у розробці й виробництві синтетичних матеріалів. У цей час мембранні методи інтенсивно розвиваються й використовуються у водопідготовці, в хімічній, нафтохімічній, харчовий, мікробіологічній й інших галузях промисловості. До основних мембранним методам поділу відносяться: *зворотний осмос, ультрафільтрація, мікрофільтрація, випар через напівпроникну мембрану, діаліз, електродіаліз, дифузійний поділ газів*. У кожному із цих процесів рідка або газова суміш

уводиться в зіткнення з напівпроникною мембраною (рис.9.1); внаслідок особливих властивостей напівпроникної мембрани, через неї проходить один з компонентів або кілька компонентів і відбувається збагачення або, навпаки, збідніння вихідної суміші.

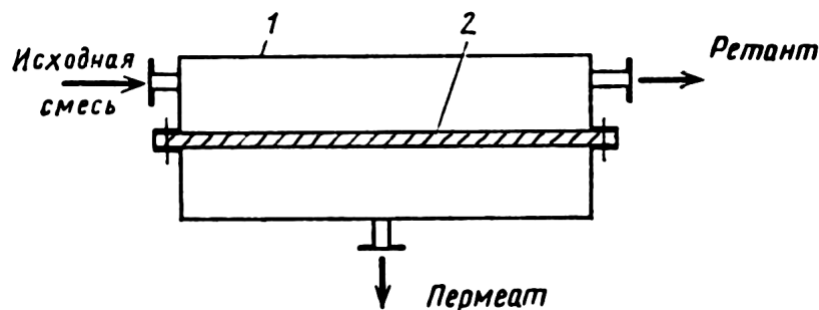


Рис. 9.1 – Схема поділу суміші на напівнепроникній мембрані:
1 – апарат; 2 – мембрана

Рухомою силою того або іншого мембранного процесу можуть бути: градієнт тисків, градієнт температур, градієнт концентрацій, градієнт електричного потенціалу. У деяких випадках можливо їх комбінація.

Відмінною рисою всіх мембранних процесів є простота апаратурного оформлення, можливість здійснювати процеси при температурі навколишнього середовища, безреагентність, економічність.

Процеси мембранного поділу характеризуються двома основними параметрами: проникністю G й селективністю ϕ .

Минулий через мембрану продукт прийнято називати *пермеатом*, а розділену суміш, що залишився перед мембраною, – *ретантом* (або концентратом).

Проникність G (кг/м² с), або питома продуктивність характеризує кількість пермеата W (кг/с), отриманого при даній рухомій силі в одиницю часу τ (с) з одиниці поверхні F мембрани, м²:

$$G = \frac{W}{F\tau}. \quad (9.1)$$

Селективність ϕ (%) характеризує ефективність процесу мембранного поділу

$$\phi = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \cdot 100 \%, \text{ або } \phi = \left(1 - \frac{c_2}{c_1}\right) \cdot 100 \%, \quad (9.2)$$

де c_1 — концентрація компонента, що розподіляється, у вихідній суміші; c_2 — концентрація компонента, що розподіляється, у пермеате.

Зворотній осмос. Метод зворотного осмосу полягає у фільтруванні розчинів під тиском, що перевищують атмосферне, через напівнепроникні мембрани, що пропускають розчинник і повністю або частково затримуючі молекули або іони розчинених речовин.

В основі методу лежить явище осмосу. Якщо розчин відділений напівнепроникною мембраною, то явище осмосу буде виражатися в мимовільному переході через мембрану в основному розчинника (рис.9.2).

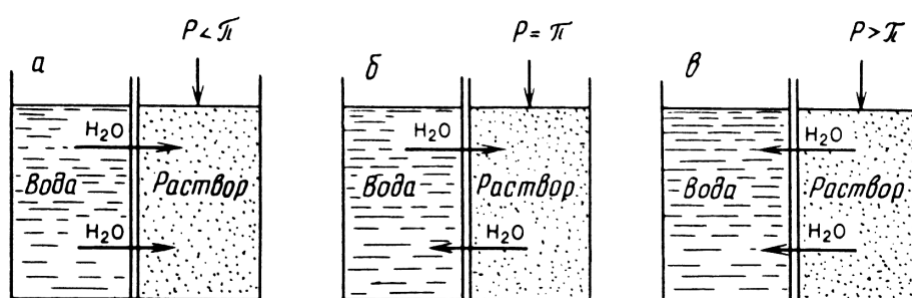


Рис.9.2 – Схеми масопереносу через мембрану:
а– осмос; б– рівновага; в– зворотній осмос

Коли процес досягає рівноваги, то тиск над розчином буде рівним осмотичному. Якщо в розчині створити тиск більше осмотического, то перенос розчинника буде відбуватися у зворотному напрямку, цей процес зветься зворотнім осмосом. Рушійна сила зворотного осмосу у випадку ідеально напівнепроникних мембран виражається, Па:

$$\Delta P = P - \pi_1, \quad (9.3)$$

де P – робочий тиск над розчином, Па; π_1 – осмотичний тиск розчину, Па.

Тому що мембрани звичайно не мають ідеальну проникність, то деяка частина розчиненої речовини переходить через мембрану в пермеат. З обліком цього рушійну силу потрібно виразити так:

$$\Delta P = P - (\pi_1 - \pi_2) = P - \Delta \pi, \quad (9.4)$$

де π_2 – осмотичний тиск фільтрату, Па.

Осмотичний тиск розчинів досить високий, але робочий тиск в апаратах повинен бути ще вище, щоб мати певний перепад, що забезпечує рушійну силу процесу. Апарати зворотного осмосу працюють при тиску $5\div 7$ МПа.

Ультрафільтрація – мембранний метод поділу рідких сумішей через напівнепроникну мембрану, заснований на різній молекулярній масі й різному молекулярному розмірі компонентів поділюваної суміші. Ультрафільтрацію на відміну від зворотного осмосу використовують для поділу рідких сумішей, у яких молекулярна маса розчинених компонентів набагато більше молекулярної маси розчинника. Тому що осмотические тиску високомолекулярних з'єднань малі в порівнянні з робочим тиском, то при визначенні рухомій силі процесу ультрафільтрації їх звичайно не враховують. Рухому силу ультрафільтрації в цьому випадку визначають як різницю тисків по обидві сторони мембрани. Якщо ж концентрація високомолекулярних з'єднань велика, то рухому силу визначають за рівнянням (9.3) або (9.4). Звичайно ультрафільтрацію проводять при тиску 1 Мпа.

Зворотний осмос і ультрафільтрація мають принципову відмінність від звичайної фільтрації. При фільтрації тверді частки дисперсної фази відкладаються на пористій перегородці. При зворотному осмосі й ультрафільтрації утворюються два розчини, один з яких збагачений розчиненою речовиною.

Мікрофільтрація. До розглянутих мембранних методів, зворотного осмосу й ультрафільтрації примикає мікрофільтрація – мембранний метод поділу великих колоїдних часток або зважених мікрочастинок. Мікрофільтрацію називають мембранною фільтрацією. Мікрофільтрація є перехідним процесом від мембранних методів поділу до звичайної фільтрації. Для мікрофільтрації використовують тільки пористі мембрани, розмір пор від 0,1 до 10 мкм. Оскільки обсяг пор у мембранах для мікрофільтрації досягає 70–80 % від загального обсягу мембрани, то вдається досягти високої швидкості фільтрування. Збільшення концентрації колоїдних або зважених часток у поверхні мембран веде до зниження швидкості фільтрування. Усунути це явище або послабити його вплив можна турбулізацією потоку поблизу мембрани. Механізм затримки часток при мікрофільтрації ситовий, тобто частки не проходять через мембрану, тому що розмір пор менше, чим розміри

часток. Апарати для мікрофільтрації працюють звичайно при тиску порядку 0,2 МПа. Мікрофільтрацію застосовують у техніці для поділу емульсій, латексів, для предобработки води в медицині, біології.

Випар через мембрану. Мембранний метод поділу рідких розчинів випаром через напівпроникну мембрану заснований на різній швидкості переносу компонентів розчину через мембрану внаслідок різних значень коефіцієнтів дифузії. Вихідний розчин вводиться в зіткнення з мембраною з одного боку, а проникаючий компонент (або суміш компонентів) у вигляді пари з іншої сторони мембрани з потоком інертного газу (рис. 9.3).

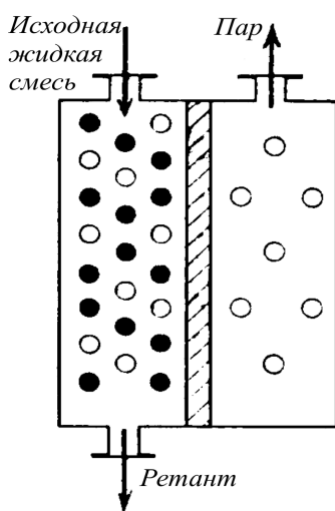


Рис. 9.3 - Схема процесу поділу рідкої суміші випаром через напівнепроникну мембрану

У якості напівпроникних мембран у цьому процесі звичайно використовують непористі полімерні плівки (целофанові, поліетиленові, пропіленові й ін.). Вважають, що процес поділу випаром через мембрану складається із трьох стадій:

- 1) розчинення речовини в матеріалі мембрани (сорбція);
- 2) проникнення молекул через мембрану (дифузія);
- 3) відвід речовини з іншої сторони мембрани в парову фазу (десорбція).

При поділі суміші випаром через мембрану й виборі матеріалу мембрани слід мати на увазі наступні обставини:

- молекули з меншою молекулярною масою в ряді гомологів проникають через мембрану швидше;

- більш летучі компоненти з даної суміші проникають через мембрану швидше, чим менш летучі;

- при малій відмінності в молекулярній масі й хімічній природі молекули з меншим поперечним перерізом проникають через мембрану швидше.

Діаліз - це процес мимовільного поділу молекул високомолекулярних і низькомолекулярних речовин за допомогою напівпроникних мембран. Діаліз заснований на відмінності швидкостей дифузії речовин через напівпроникні мембрани, що розділяють концентрований і розведений розчини, його звичайно застосовують для поділу речовин, що значно відрізняються по молекулярних масах (а, виходить, і за коефіцієнтами дифузії). Внаслідок виникнення градієнта концентрацій між розчинами (концентрованого й розведеного) розчинені речовини з різними швидкостями дифундують через мембрану у бік розведеного розчину. Розчинник при цьому переміщається у зворотному напрямку, тим самим знижуючи швидкість переносу розчинених речовин. Діаліз проводять у мембранних апаратах в основному плоскокамерного типу, а також в апаратах з порожніми волокнами. У якості напівпроникних мембран для діалізу використовують целофан, плівки з нітратів і ацетатів целюлози, мікропористий полівінілхлорид і ін. Діаліз звичайно використовують для добування з розчинів низькомолекулярних з'єднань у хімічній, біохімічній і медичній промисловості.

Електродіаліз – процес поділу речовин під дією постійного електричного поля в розчині, коли позитивні й негативні іони переміщуються до відповідних електродів, проникаючи при цьому крізь мембранні перегородки. Електродіаліз можна проводити з використанням неселективних мембран, проникних тільки для іонів (для відділення електролітів від неелектролітів), і селективних, проникних тільки для катіонів або тільки для аніонів.

Апарат для проведення електродіалізу (рис. 9.4) складається з ряду камер, через які прокачуються розчини електролітів. У крайніх камерах розташовані електроди. При проходженні електричного струму через пакет мембран в апараті катіони мігрують до негативно зарядженого електрода – катоду, аніони – до позитивно зарядженого електрода – аноду.

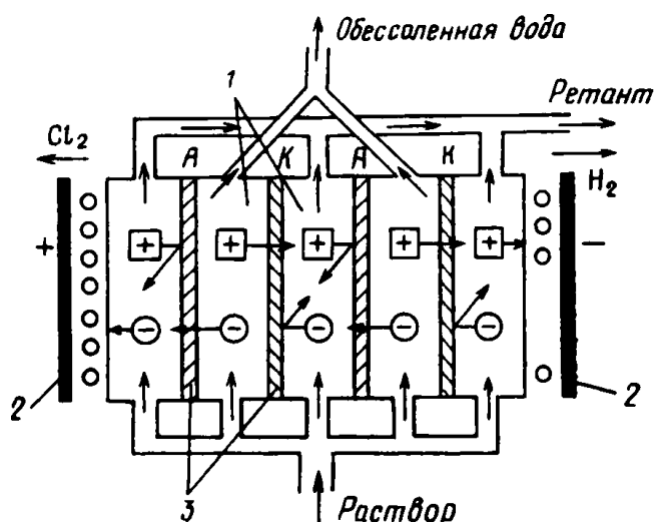


Рис. 9.4 – Схема електролізного плоскокамерного апарата:
 1 – камери; 2 – електроди 3 – мембрани (А- анионообменные й К - катионообменные)

Оскільки катионообмінні мембрани пропускають тільки катіони, а аніонообмінні - тільки аніони, то вихідний розчин вдається розділити на два потоки: збіднений і концентрований. Крім поділу електролітів за знаком зарядів їх іонів, електродіаліз можна використовувати для поділу однойменно заряджених іонів на основі різних швидкостей їх переносу через мембрани. Найпоширенішою конструкцією електродіалізаторів є плоскорамний апарат, однак останнім часом з'явилися у промисловості апарати рулонного типу.

Дифузійний поділ газових сумішей. Дифузійний поділ газових сумішей через напівнепроникні мембрани заснований на відмінності коефіцієнтів дифузії газів у непористих мембранах під дією градієнта концентрацій і підкоряється законам молекулярної дифузії. У якості матеріалу для виготовлення газорозподільчих мембран можна використовувати метали, скло. Однак у промисловості найбільше поширення одержали мембрани на основі різних полімерних матеріалів (у вигляді тонкої плівки або волокна). До газорозподільчих мембран пред'являються наступні вимоги:

- 1) висока проникність для виділеного газу;
- 2) більша селективність, тобто проникність виділеного газу повинна бути набагато вище інших компонентів газової суміші;
- 3) стабільність у роботі й хімічна інертність;

4) однорідність структури мембрани.

Процес проникання газу через непористу мембрану складається з наступних основних стадій:

- 1) сорбції газу з однієї сторони поверхні мембрани;
- 2) дифузії газу через мембрану;
- 3) десорбції газу з іншої сторони поверхні мембрани.

Як правило стадією, що лімітує, процесу дифузійного поділу газових сумішей є друга стадія – дифузія газів через мембрану.

Мембранний метод поділу газових сумішей у промисловості використовується для добування гелію й водню із природного газу, для збагачення повітря киснем, добування SO_2 з газових викидів.

Напівпроникні мембрани

Реалізація мембранних процесів поділу в промисловості визначається в першу чергу якістю напівпроникних мембран. Напівпроникні мембрани повинні мати наступні властивості:

- 1) високу селективність;
- 2) високу питому проникність;
- 3) хімічну стійкість до дії поділюваного середовища;
- 4) стабільні характеристики в процесі експлуатації;
- 5) достатню механічну міцність і низьку вартість.

Для виготовлення мембран застосовують різні матеріали: полімери, кераміку, скло й ін. Залежно від механічної міцності мембрани підрозділяються на *тверді* й *напівжорсткі* (що ущільнюються під дією перепаду тисків). Залежно від структури мембрани підрозділяються на *пористі* й *непористі* (дифузійні).

Пористі мембрани знайшли широке застосування в процесах зворотного осмосу, микро- і ультрафільтрації. Вони складаються з непроникної основи, пронизаної каналами тієї або іншої форми. Залежно від технології виготовлення мембран канали можуть бути циліндричними, з постійним або змінним діаметром, мати форму усіченого конуса або канали довільної форми. *Пористі* мембрани

мають як ізотропну, так і анізотропну структуру. Для мембран з ізотропною структурою характерно швидке зниження проникності внаслідок закупорки пор колоїдами або зваженими частками, що часто втримуються в поділюваних розчинах. Мембрани з анізотропною структурою мають поверхневий (активний) шар товщиною 0,2–0,5 мкм і пористу підложку товщиною 100–200 мкм, що забезпечують механічну міцність. Мембрани з анізотропною структурою характеризуються високою питомою продуктивністю, більш повільною закупоркою пор у процесі експлуатації. Термін служби цих мембран визначається головним чином хімічною стійкістю матеріалу мембран стосовно середовища, що переробляється.

Непористі (дифузійні) мембрани являють собою квазігомогенні гелі, крізь які розчинник і розчинені речовини дифундують під дією градієнта концентрацій. Швидкість дифузії залежить від ряду від енергії активації, від рухливості окремих ланок мембранної матриці, а також від фізико-хімічних властивостей поділюваної суміші. Швидкість дифузії тим вище, чим слабше зв'язані між собою окремі ланки полімерного ланцюга в гелевому шарі, тобто чим сильніше набухає мембрана

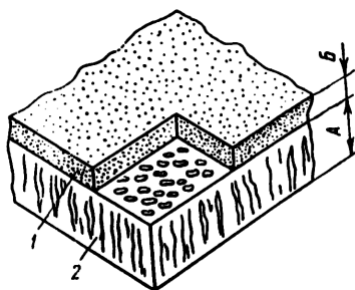


Рис. 9.5 – Схема анізотропної мембрани дифузійного типу: 1 – тонкий непористий шар гелю; 2 – макропориста підложка

Дифузійні мембрани звичайно використовують для поділу рідких сумішей методом випару через мембрану, для діалізу, для дифузійного поділу газів. Дифузійні мембрани дозволяють розділяти компоненти, що мають практично однакові властивості, але одмінні розміром або будовою молекул. Ці мембрани мають великий гідралічний опір, тому їх виготовляють у вигляді ультратонких плівок (товщиною порядку 0,1 мкм), закріплених на пористих підложках (рис. 9.5).

Проникність дифузійних мембран практично не знижується в часі. Напівпроникні мембрани, як пористі, так і дифузійні, промисловістю виготовляються *листовими, трубчастими* або у вигляді *порожніх волокон*. Мембрани також можна виготовляти на пористих носіях – підложках різної конфігурації. Форма мембран визначається конструкцією мембранного апарата, у якому використовуються ці мембрани.

9.2 Апарати для мембранного поділу сумішей

Залежно від форми мембран і способу їх укладання апарати для мембранного поділу сумішей відносяться до одного з наступних типів: пластинчасті, трубчасті, спіральні й апарати з мембраною у вигляді порожніх волокон.

Апарати із плоскокамерними фільтруючими елементами. На рис. 9.6 представлена найбільш проста конструкція апарата, де мембрани використовуються у вигляді пластин. Апарат зібраний з поділяючих елементів, кожний з яких складається із двох мембран 1, покладених по обидві сторони пористої дренажної пластини 2. Пакет фільтруючих елементів зажимається між двома фланцями 4 і 5 і стягується шпильками 6. Дренажні пластини розташовують на невеликій відстані один від одного (0,5 – 5 мм) і утворюють камери для протоки поділюваного розчину. Поділюваний розчин послідовно проходить усі фільтруючі елементи, концентрується, і у вигляді ретанту виводиться з апарата. Минулий через мембрани пермеат надходить у пористі дренажні пластини й через колектор 7 виводиться з апарата.

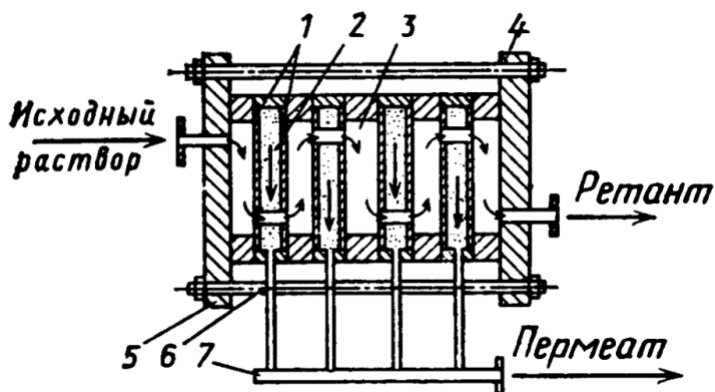


Рис. 9.6 - Схема апарата з плоскокамерними фільтруючими елементами типу «фільтрпрес»:

1 – мембрани; 2 – пористі пластини 3 – камери 4,5 – фланці; 6 – болти; 7- колектор

Апарати з плоскокамерними фільтруючими елементами відрізняються простотою виготовлення й складання, можливістю швидкої заміни фільтруючих елементів. Завдяки малому зазору між сусідніми мембранами ($0,5 \div 3$ мм) і порівняно високої швидкості руху розчину вплив концентрованої поляризації в апаратах даного типу мінімально. До основних недоліків цих апаратів слід віднести невисоку питому поверхню мембран ($60\text{--}300 \text{ м}^2/\text{м}^3$), ручне складання і розбирання мембран.

Апарати з трубчастими мембранними елементами. У цих апаратах вихідний розчин подається усередину пористої трубки, напівпроникна мембрана перебуває або на внутрішній стороні трубки діаметром $8 \div 25$ мм або зовні, або - на обох сторонах цих поверхонь. При складанні апарата трубки укладають у вигляді блоків, а їх кінці герметизують (рис. 9.7).

Трубчастий мембранний елемент складається з напівпроникної мембрани 1, пористої трубки 2, що відіграє роль дренажного каркаса, і дренажної прокладки 3, що запобігає вдавненню мембрани в канали пористої трубки. Пористі трубки виготовляють із пластмас, металу, кераміки, металокераміки. Трубчасті мембранні елементи з мембраною, розташованою на внутрішній поверхні, мають наступні переваги: малу матеріаломісткість, незначний гідравлічний опір, гарні гідродинамічні умови роботи мембрани, можливість механічного очищення елементів від осаду без розбирання. Недоліками такого виду трубчастих мембранних елементів є: мала питома поверхня мембран ($50 \div 200 \text{ м}^2/\text{м}^3$), неможливість візуального контролю процесу формовання мембран.

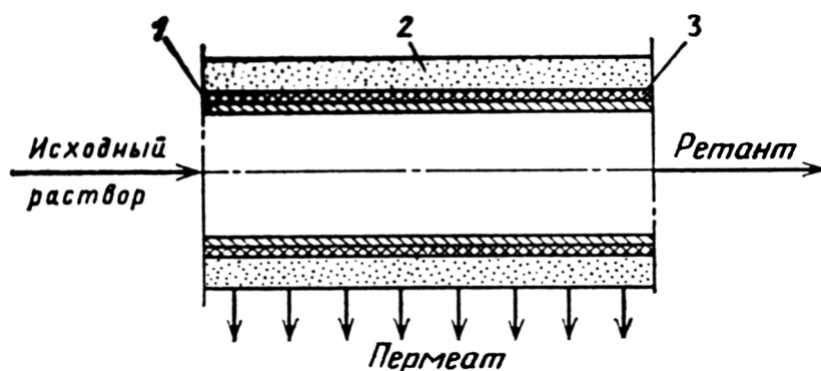


Рис. 9.7 – Трубчастий фільтруючий елемент з мембраною усередині пористої трубки: 1 – напівнепроникна мембрана; 2 – пориста трубка; 3 – дренажна прокладка

Трубчасті мембранні елементи з мембраною, розташованою на зовнішній поверхні, забезпечують можливість одержання значно більшої питомої поверхні за рахунок зменшення діаметра труб. Крім того, у цьому випадку можна візуально контролювати якість процесів формування мембран. Однак цей тип мембранних елементів відрізняється більшою матеріалоемністю, поганими гідродинамічними умовами роботи мембран, їх складніше очищати від осаду, а при заміні трубчастих мембранних елементів легко зашкодити селективний шар мембран.

Трубчасті мембранні елементи з мембранами на внутрішній і зовнішній поверхнях мають саму більшу питому поверхню, однак ці трубчасті елементи мають найбільший гідравлічний опір, їм же властиві всі ті недоліки, які характерні для інших конструкцій. Апарати із трубчастими мембранними елементами знайшли широке застосування для процесів ультра- і мікрофільтрації при поділі розчинів, що містять осад, а також для процесів опріснення зворотним осмосом води з високою концентрацією солей.

Апарати з рулонними мембранними елементами. У цих апаратах питома поверхня мембран становить $300\div 800 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Принципова схема пристрою апарата з рулонними мембранними елементами представлена на рис. 9.8.

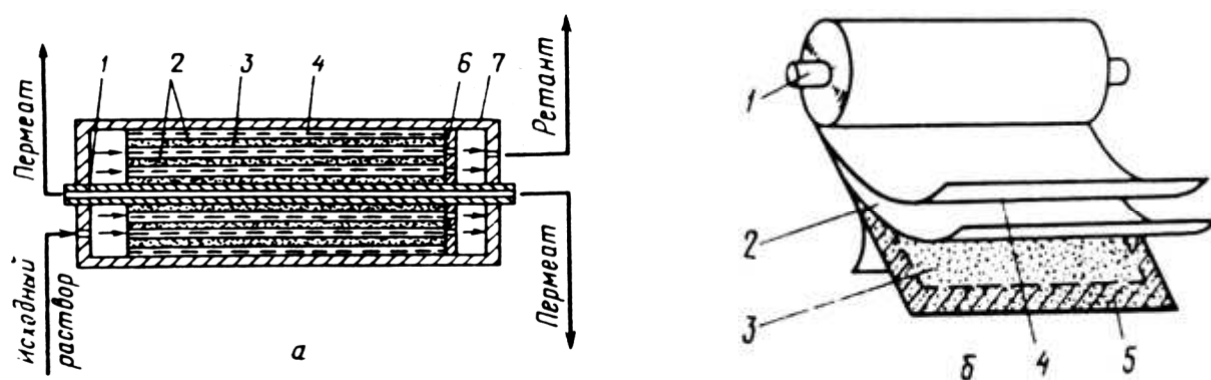


Рис.9.8 – Схема (а) і загальний вид (б) апарата з рулонними мембранними елементами:

1 – пермеатоотводящая трубка; 2 – мембрани; 3 – дренажный аркуш; 4 – сітка сепаратора; 5 – область склеювання; 6 – фіксатор; 7 – корпус

У корпусі 7 послідовно встановлено кілька рулонних мембранних елементів. Сам елемент складається із трубки 1, що має прорізу для проходу пермеата, і герметично приєднаного до неї пакета із двох мембран 2, розташованого між ними дренажного аркуша 3 і сітки сепаратора 4, що утворює межмембранні канали. У процесі скручування пакета для герметизації напірної порожнини й порожнини збору пермеата крайки дренажного аркуша просочуються спеціальним клеєм. Для запобігання зрушення шарів у рулоні уздовж осі в корпусі 7 апарата встановлюються фіксатори 6 (диск із отворами для проходу поділюваного розчину). Поділюваний розчин тече в межмембранному каналі із сіткою – сепараторі 4. Сітка-Сепаратор не тільки визначає висоту каналу, але і є турбулізатором. Пермеат, проникший через мембрану, рухається по пористому спіральному дренажному шару до центральної осі й попадає в трубку 1, а потім виводиться з апарата.

До переваг апаратів на основі рулонних елементів ставляться: більша щільність упакування мембран; мала матеріалоемність; можливість механізованого складання рулонних мембранних елементів; порівняльна простота конструкції. Недоліки апаратів цього типу: тверді вимоги до попереднього очищення вихідного розчину; неможливість механічного очищення мембран; ненадійність і трудомісткість процесу склеювання мембранних пакетів; великий гідравлічний опір, як межмембранних каналів, так і дренажного аркуша.

Апарати з порожніми волокнами. Ці апарати широко застосовуються для поділу розчинів зворотним осмосом і ультрафільтрацією. Напівнепроникні мембрани у вигляді порожніх волокон для зворотного осмосу звичайно мають зовнішній діаметр $45 \div 200$ мкм і товщину стінки $10 \div 15$ мкм, а для ультрафільтрації відповідно $200 \div 1000$ і $50 \div 200$ мкм. При таких розмірах забезпечується необхідна міцність волокон під дією робочих тисків, використовуваних при зворотному осмосі (до 10 МПа) і ультрафільтрації (до 1 МПа). Порожнє волокно являє собою мембрану, виконану у вигляді дуже тонкого капіляра. Активний шар може перебувати як із внутрішньої, так і із зовнішньої сторони. Малий діаметр порожнього волокна дозволяє досягтися високої питомої поверхні мембран ($20 \div 30$ тис. $\text{м}^2/\text{м}^3$). Апарати з порожніми волокнами по їхній формі й розташуванню

волокон в апарату можна розділити на наступні групи: з паралельним розташуванням порожніх волокон, із циліндричними мембранними елементами, з *U-Подібним* розташуванням порожніх волокон. Апарати з порожніми волокнами можуть бути як безопорними, так і з опорно-розподільними пристроями. Безопорні апарати простіше за влаштуванням, гідродинамічні умови їх роботи гірше, ніж в апаратах з опорно-розподільним пристрієм.

На рис. 9.9 представлена схема безопорного апарата з паралельно розташованими порожніми волокнами. Апарат має корпус 3 зі штуцерами для введення й виводу поділюваного розчину, фланці 2 для кріплення збірників 1 пермеата й трубних ґрат 5. Порожні волокна 4 у вигляді пучків закріплені герметично в трубних ґратах 5. Поділювана суміш вводиться під тиском через нижній штуцер і рухається уздовж зовнішньої поверхні порожніх волокон. За рахунок різниці тисків частина рідини проходить через стінки волокон і по внутрішніх капілярах розподілюється в збірники пермеата. Концентрований розчин-ретант, безупинно виводиться через верхній штуцер.

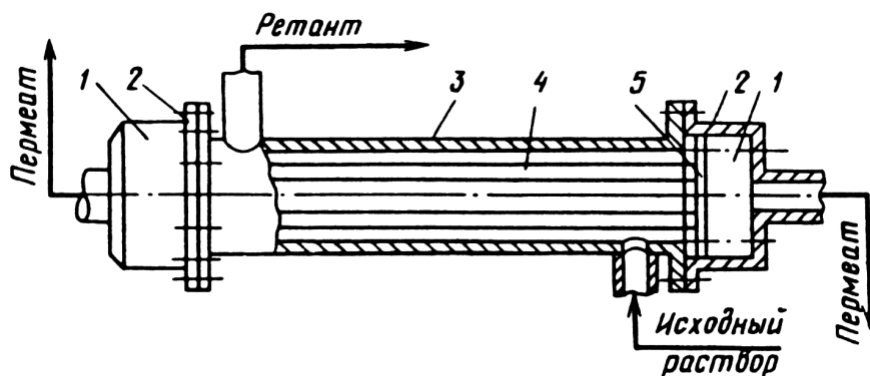


Рис. 9.9 – Схема безопорного апарата з паралельно розташованими порожніми волокнами:

1 – збірники пермеата; 2 – фланці; 3 – корпус; 4 – волокна; 5 – трубні ґрати

Основний недолік розглянутої конструкції апарата – складність кріплення й герметизації пучків волокон. Крім того, у цих апаратах спостерігається нерівномірний розподіл розчину в пучках волокон. Більш досконалішими є апарати з мембранними елементами у вигляді порожніх волокон, що утворюють один пучок (рис. 9.10).

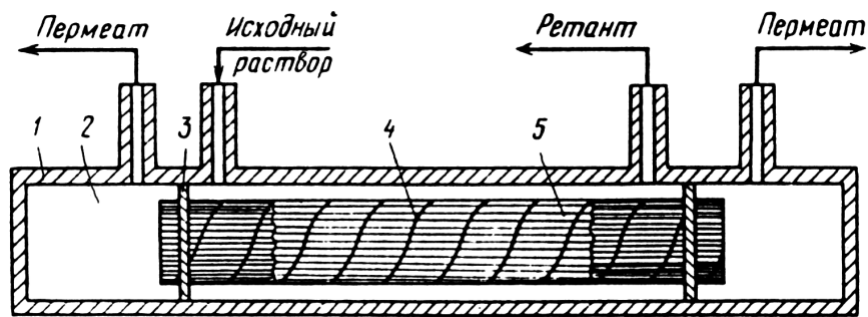


Рис.9.10 – Схема апарата з одним пучком порожніх волокон:
1 – корпус; 2 – збірник пермеата; 3 – перемичка; 4 – спіральна нитка; 5 – пучок волокон

Апарат з порожнім пучком волокон має корпус 1, постачений штуцерами для подачі вихідного розчину, відводу пермеата й ретанта. У корпусі на трубних ґратах змонтований пучок порожніх волокон, які зібрані в єдиний циліндричний мембранний елемент за допомогою спірально навитої нитки 4. Ця нитка забезпечує одночасно необхідний зазор між окремими волокнами, тим самим поліпшуючи гідродинамічні умови роботи апарата. Апарати з мембранними елементами у вигляді порожніх волокон, що утворюють один пучок, мають низьку матеріалоємність, але через недостатню інтенсивність перемішування поділюваного розчину й твердого кріплення порожніх волокон у трубних ґратах не дозволяють використовувати їх для обробки розчинів, що мають зважені частки.

Апарати з *U-подібним* розташуванням порожніх волокон прості у виготовленні й складанню; крім того, вони мають низьку матеріалоємність. У силу цих переваг вони одержали в промисловості широке поширення. На рис. 9.11 представлена схема апарата з *U-подібними* мембранними елементами у вигляді порожніх волокон. У корпусі 5 розташований пучок *U-подібних* порожніх трубок. Відкриті кінці цих трубок герметично закріплено в шайбі 2. Для розвантаження шайби 2 від механічних напруг у кришці встановлена пориста подложка 3. Корпус 5 і кришка 6 скріплені болтовим з'єднанням 4. У корпусі 5 є отвори з різьбленням для подачі вихідного розчину й відводу ретанта, а в кришці 6 – для видалення пермеата.

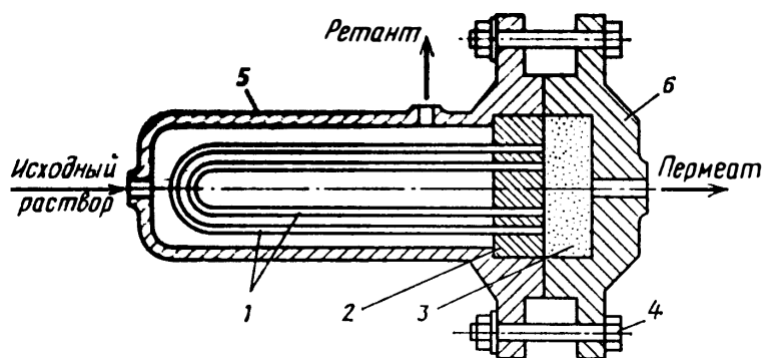


Рис. 9.11 – Конструктивна схема апарата з мембранами з *U*-подібних порожніх волокон:

1 – напівнепроникні мембрани у вигляді порожніх волокон; 2 – шайба; 3 – пориста підложка; 4 – болти; 5 – корпус апарата; 6 – кришка апарата

До недоліків апаратів з *U*-подібним розташуванням порожніх волокон слід віднести складність герметизації відкритих каналів трубок, а також необхідність ретельного очищення вихідного розчину від суспензій.

9.3 Методи очищення мембран

Тривала й ефективна робота мембранних апаратів багато в чому залежить від ступеня попереднього очищення вихідних розчинів і від того, якою мірою конструкція апарата дозволяє протистояти забрудненню мембран. Однак незважаючи на всі прийняті заходи, мембрани згодом забруднюються і їх технологічні характеристики погіршуються. Для відновлення працездатності мембран використовують механічні, гідромеханічні, фізичні й хімічні методи їх очищення.

Механічне очищення полягає в механічному впливі на поверхню мембрани різних миючих розчинів, наносимих спеціальними швабрами, щітками або губками. Цей метод ефективний для очищення апаратів із трубчастими мембранами. Різновидом методу механічного очищення мембран є очищення мембран у плоскокамерних апаратах за допомогою псевдосжижжених твердих кульок, щільність яких близька до щільності оброблюваних розчинів.

Гідродинамічне очищення припускає вплив на мембрану пульсуючого потоку оброблюваної рідини, промивання напірних каналів газорідною емульсією, зворотну продувку мембран стисненим повітрям або зворотне промивання

пермеатом. Для баромембранных процесів іноді раціонально очищення мембран робити за рахунок різкого скидання робочого тиску. При скиданні тиску полімерна мембрана розширюється, забруднення відшаровуються й вимиваються з апарата сильним потоком промивної рідини. Гідродинамічні способи очищення найбільш прості й дешеві, однак при їхньому використанні віддаляються тільки забруднення, неміцно пов'язані з мембраною.

Фізичне очищення відбувається за рахунок впливу на мембрану різних полів (електричних, магнітних, акустичних). Цей спосіб очищення досить перспективний, тому що дозволяє очищати мембрани без зупинки мембранного апарата. Широкого поширення в промисловості цей спосіб поки ще не одержав і, у першу чергу, через свою відносну дорожнечу.

Хімічне очищення полягає у промиванні мембран різними реагентами (наприклад, слабкими розчинами хлороводородної, лимонної, щавлевої кислот або содовим розчином). Цей метод відзначається також відносною дорожнечею. Крім того, використання хімічного очищення приводить до необхідності утилізації й очищення великої кількості стічних вод.

9.4 Вплив різних факторів на процес мембранного поділу сумішей

Основними факторами, що суттєво впливають на швидкість і селективність мембранных процесів поділу, є: концентраційна поляризація, робочий тиск, температура, гідродинамічні умови усередині мембранного апарата, фізико-хімічні властивості й концентрація поділюваної суміші.

Концентраційною поляризацією називають підвищення концентрації розчиненого компонента в поверхні мембрани внаслідок вибіркового відводу розчинника через мембрану. У результаті концентраційної поляризації збільшується осмотическое тиск розчину, а іноді навіть спостерігається випадання шару гелю з високомолекулярних речовин. Усе це веде до зниження рушійної сили процесу, а виходить, зменшується його швидкість. Із цієї причини швидкість процесу іноді знижується в 8÷15 раз. Послабити негативний вплив концентраційної

поляризації можна зміною гідродинамічних умов плинину потоку й фізико-хімічних властивостей розчину. Гідродинамічні умови плинину потоку розчину можна змінити перемішуванням, збільшенням швидкості й турбулізації за допомогою спеціальних пристроїв. Крім того, у конструкції апарата іноді застосовується укладання мембран, що забезпечує багаторазову зміну напрямку руху потоку.

Тиск розчину над мембраною впливає на селективність і швидкість мембранного поділу. Збільшення тиску збільшує проникність, але з підвищенням тиску полімерні мембрани деформуються, а після зняття тиску структура мембрани не вертається у вихідний стан. На рис. 9.12 схематично показана структура мембрани без тиску (а) і в робочому стані (б). При підвищенні тиску активний шар мембрани 1, опираючись на підложку 2, деформується, у результаті чого розмір пор зменшується й збільшується селективність.

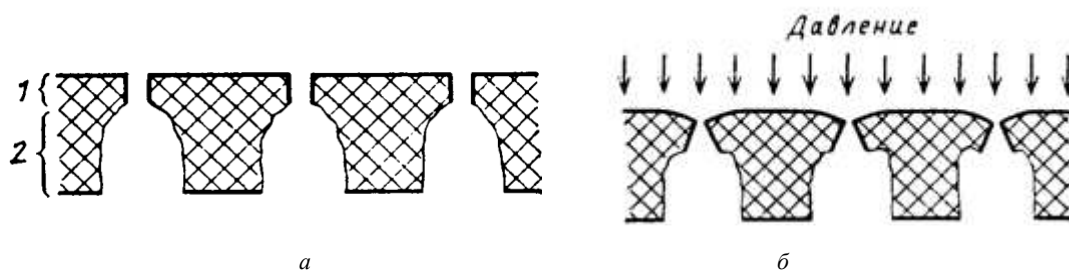


Рис. 9.12 – Поперечний переріз полімерної мембрани у вихідному положенні без тиску (а) і в робочому стані (б): 1 – поверхневий активний шар; 2 – підложка, що забезпечує механічну міцність мембрани

При зниженні тиску внаслідок залишкової деформації мембран, крива залежності проникності від тиску $G = f(P)$ буде розташовуватися нижче первісної, а крива селективності $\phi = f(P)$ вище первісної (рис. 9.13).

Як видно з рис. 9.13, лінії залежностей $G = f(P)$ і $\phi = f(P)$ утворюють гістерезисні петлі. По величині площі гістерезисних петель можна побічно судити про терміни служби мембран. Чим більше ця площа, тем менше термін служби мембран.

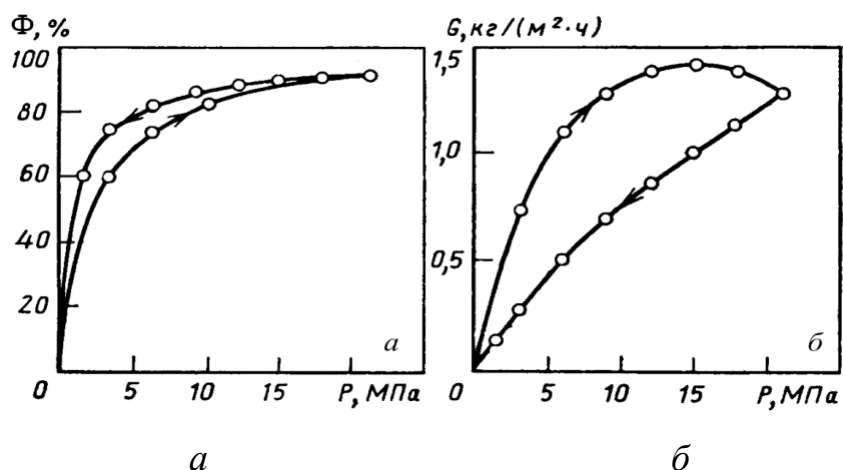


Рис. 9.13 – Залежність селективності Φ (а) і проникності G (б) полімерної мембрани від тиску P

Підвищення температури вихідного розчину до певного межі позитивно впливає на процес мембранного поділу. З підвищенням температури зменшується в'язкість розчину, збільшується швидкість дифузії компонента, що розподіляється, від поверхні мембрани до ядра потоку. У підсумку це приводить до часткового зниження шкідливого впливу концентраційної поляризації.

Підвищення концентрації компонента, що розподіляється, у вихідному розчині збільшує осмотичний тиск розчину, а також збільшує його в'язкість. Обоє цих фактора знижують проникність мембран.

Природа компонентів, що розподіляються, впливає на селективність мембран у більшій мірі ніж на їхню проникність. Компонент з більшою молекулярною масою, що розподіляється, затримується мембраною краще, чим з меншою масою, неорганічні речовини затримуються краще, ніж органічні.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин – М. : Химия, 1973.– 752 с.
2. Кельцев Н.А. Промышленная адсорбция газов и паров/ Н. А. Кельцев– М.: Химия, 1976. – 511с.
3. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод/ А. М. Когановский – К. : Наукова думка, 1983. – 240 с.
4. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: учебник в 2-х книгах / [Айнштейн В.Г, Захаров М.К. Носов Г.А., и др]; под ред. В. Г. Айнштейна – М. : Логос, Высшая школа, 2006. – 872 с.
5. Процессы и аппараты химической технологии: [учебник в 2-х частях]. / Л.Л. Товажнянский, А. П. Готлинская. – Харьков. : НТУ, «ХПИ», 2005. – 532 с.
6. Процессы и аппараты химической технологии: [учебник в 2-х книгах] / Ю.Т. Дытнерский. – М. : Химия, 1995. – 608 с.
7. Романков П. Г. Массообменные процессы химической технологии (системы с дисперсной и твердой фазой) / П. Г. Романков, В. Ф. Фролов. – Л. : Химия, 1990. – 384 с.
8. Серпионова Е.Н. Промышленная адсорбция газов и пара: [учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений] / Е. Н. Серпионова– М. : Высш. шк., 1969. – 416 с.

Навчальне видання

ТКАЧОВ В'ячеслав Олександрович

ЧУБ Ірина Миколаївна

Конспект лекцій з дисципліни «Масопередача» (для студентів 3-4 курсів денної і заочної форм навчання напрямів 0926 – “Водні ресурси”, 6.060103 – “Гідротехніка (Водні ресурси)” спеціальності 6.092600 – “Водопостачання та водовідведення”).

Редактор *М. З. Аляб'єв*

Комп'ютерне верстання *І. М. Чуб*

План 2009, поз. 52 Л

Підп. до друку 27.05.10
Друк на ризографі.
Зам.№

Формат 60x84 1/16
Ум. друк. арк. 4
Тираж 50 пр.

Видавець і виготовлювач:

Харківська національна академія міського господарства,
вул. Революції, 12, Харків, 61002

Електронна адреса: rectorat@ksame.kharkov.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи: ДК №731
від 19.12.2001